

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 33/00

H05B 33/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02101695.X

[43] 公开日 2002 年 8 月 28 日

[11] 公开号 CN 1366354A

[22] 申请日 2002.1.17 [21] 申请号 02101695.X

[30] 优先权

[32] 2001.1.17 [33] JP [31] 9544/01

[71] 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 濑尾哲史 山崎舜平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

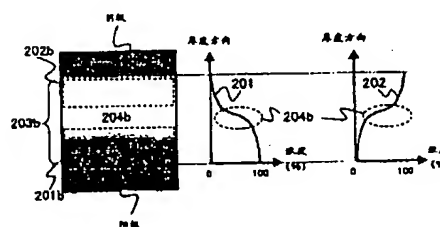
代理人 罗 朋 梁 永

权利要求书 6 页 说明书 27 页 附图页数 19 页

[54] 发明名称 发光器件和制造该器件的方法

[57] 摘要

在此公开的是一种具有低功耗和长寿命的发光器件和电气装置。通过这样的方案提供有机发光元件,即在有机化合物层 203b 中提供第一和第二有机化合物的浓度逐渐变化的区域 204b,形成第一有机化合物可以表达其功能的区域 201b,并形成第二有机化合物可以表达其功能的区域 202b。由此各个材料的功能均能够被表达。该方案提供一种具有低功耗和长寿命的有机发光元件。通过使用该有机发光元件制造发光器件和电气装置。



# 权利要求书

1. 包括一有机发光元件的发光器件包括:

阳极;

阴极; 以及

5 放入在所述阳极和所述阴极之间的有机化合物层, 该层包括从接收来自所述阳极的空穴的空穴注入化合物, 接收来自阴极的电子的电子注入化合物, 空穴输运化合物, 电子输运化合物, 阻挡化合物和显示光发射的发光化合物的组中选出的至少两种化合物;

其中所述两种化合物之一至少为一种高分子化合物, 并且

10 其中所述两种化合物混合于其中的混合区域离开所述阳极和所述阴极定位。

2. 按权利要求 1 的发光器件, 其中所述两种化合物为添加在所述混合区域中的基体和客体。

15 3. 按权利要求 2 的发光器件, 其中所述客体为表明光发射的发光化合物。

4. 包括包括一有机发光元件的发光器件包括:

阳极;

阴极; 和

20 放入在所述阳极和所述阴极之间的有机化合物层, 该化合物层包括为高分子化合物的第一有机化合物和为与所述第一有机化合物不同的高分子化合物的第二有机化合物, 以及

有机化合物层中的混合区域, 所述第一有机化合物和所述第二有机化合物在此混合。

25 5. 按权利要求 4 的发光器件, 其中在所述混合区域中所述第一和第二有机化合物的浓度连续变化。

6. 按权利要求 5 的发光器件, 其中存在这样的区域, 在此在构成所述第一有机化合物或所述第二有机化合物的元素中用 SIMS 探测的元素的探测量, 从所述阳极至所述阴极连续变化。

30 7. 按权利要求 5 的发光器件, 其中所述有机化合物层包括 15 族至 17 族的元素, 并且存在这样的区域, 在此可用 SIMS 探测的所述元素的探测量沿从所述阳极至所述阴极的方向连续变化。

8. 按权利要求 7 的发光器件, 其中所述 17 族的元素是从由氮, 磷,

氧，硫，氟，氯，溴和碘组成的组中选出的。

9.按权利要求 4 的发光器件，其中所述第一有机化合物为空穴输运化合物，而所述第二有机化合物为表明光发射的发光化合物。

10. 按权利要求 9 的发光器件，其中所述第一有机化合物为包括  $\pi$  电子的高分子化合物并被化学掺杂。

11. 按权利要求 9 的发光器件，其中所述第一有机化合物是从由聚噻吩衍生物，聚苯胺衍生物，和聚乙烯吡啶衍生物组成的组中选出的。

12. 按权利要求 9 的发光器件，其中所述第二有机化合物为从由聚对位亚苯乙烯衍生物，聚二烷基茛衍生物，聚乙烯吡啶衍生物和聚亚苯基衍生物组成的组中选出的材料。

13. 按权利要求 4 的发光器件，其中所述第一有机化合物为电子输运化合物，而所述第二有机化合物为表明光发射的发光化合物。

14. 按权利要求 13 的发光器件，其中所述第一有机化合物为包括  $\pi$  电子的高分子化合物并被化学掺杂。

15. 按权利要求 13 的发光器件，其中所述第二有机化合物为从由聚对位亚苯乙烯衍生物，聚二烷基茛衍生物，聚乙烯吡啶衍生物和聚亚苯基衍生物组成的组中选出的材料。

16. 按权利要求 4 的发光器件，其中所述有机化合物层包括与所述第一和第二有机化合物不同的第三有机化合物并且，被作为客体添加在既包括所述第一有机化合物又所述第二有机化合物的区域中。

17. 按权利要求 16 的发光器件，其中所述第一有机化合物和所述第二有机化合物中的每种是从由接收来自阳极的空穴的空穴注入化合物，接收来自阴极的电子的电子注入化合物，空穴输运化合物，电子输运化合物和能够抑制电子转移的阻挡化合物组成的组中选出的化合物，并且所述第三有机化合物是表明光发射的发光化合物。

18. 按权利要求 16 的发光器件，其中所述第三有机化合物是显示从三重激发态的光发射的发光化合物。

19. 按权利要求 18 的发光器件，其中所述第三有机化合物是一种具有铂作为中心金属的金属络合物以及一种具有铱作为中心金属的金属络合物。

20. 按权利要求 16 的发光器件，其中所述第三有机化合物具有

的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道之间的能量差比所述第一有机化合物和所述第二有机化合物大。

21. 按权利要求 16 的发光器件, 其中所述第三有机化合物是从由菲咯啉衍生物, 口恶二唑 (oxadiazole) 衍生物和三唑衍生物组成的组中选出的材料。

22. 按权利要求 16 的发光器件, 其中所述第三有机化合物是包括金属元素的金属络合物, 并且借助 SIMS 可探测的所述金属元素的探测区域既包括所述第一有机化合物又包括所述第二有机化合物。

23. 按权利要求 22 的发光器件, 其中所述金属元素是从由铝, 锌和铍组成的组中选出的。

24. 按权利要求 22 的发光器件, 其中所述金属元素是从由铱和铂组成的组中选出的。

25. 包括一有机发光元件的发光器件包括:

阳极;

15 阴极;

放入在所述阳极和所述阴极之间的有机化合物层, 该化合物层包括为高分子化合物的第一有机化合物和为低分子化合物的并能够真空蒸发的第二有机化合物,

有机化合物层中的混合区域, 所述第一有机化合物和所述第二有机化合物在此混合。

26. 按权利要求 25 的发光器件, 其中在所述混合区域中所述第一和第二有机化合物的浓度连续变化。

27. 按权利要求 26 的发光器件, 其中存在这样的区域, 在此在构成所述第一有机化合物或所述第二有机化合物的元素中用 SIMS 探测的元素的探测量, 从所述阳极至所述阴极连续变化。

28. 按权利要求 26 的发光器件, 其中所述有机化合物层包括 15 族至 17 族的元素, 并且存在这样的区域, 在此可用 SIMS 探测的所述元素的探测量沿从所述阳极至所述阴极的方向连续变化。

29. 按权利要求 26 的发光器件, 其中所述 17 族的元素是从由氮, 磷, 氧, 硫, 氟, 氯, 溴和碘组成的组中选出的。

30. 按权利要求 25 的发光器件, 其中所述第一有机化合物为空穴输运化合物, 而所述第二有机化合物为表明光发射的发光化合物。

31. 按权利要求 30 的发光器件, 其中所述第一有机化合物为包括  $\pi$  电子的高分子化合物并被化学掺杂。

32. 按权利要求 30 的发光器件, 其中所述第一有机化合物是从由聚噻吩衍生物, 聚苯胺衍生物, 和聚乙烯吡啶衍生物组成的组中选出的。

33. 按权利要求 25 的发光器件, 其中所述第一有机化合物为电子输运化合物, 而所述第二有机化合物为表明光发射的发光化合物。

34. 按权利要求 33 的发光器件, 其中所述第一有机化合物为包括  $\pi$  电子的高分子化合物并被化学掺杂。

35. 按权利要求 25 的发光器件, 其中所述第一有机化合物为表明光发射的发光化合物, 而所述第二有机化合物为空穴输运化合物。

36. 按权利要求 35 的发光器件, 其中所述第二有机化合物为从由聚对位亚苯乙烯衍生物, 聚二烷基茛衍生物, 聚乙烯吡啶衍生物和聚亚苯基衍生物组成的组中选出的材料。

37. 按权利要求 25 的发光器件, 其中所述第一有机化合物为表明光发射的发光化合物, 而所述第二有机化合物为电子输运化合物。

38. 按权利要求 37 的发光器件, 其中所述第二有机化合物为从由聚对位亚苯乙烯衍生物, 聚二烷基茛衍生物, 聚乙烯吡啶衍生物和聚亚苯基衍生物组成的组中选出的材料。

39. 按权利要求 5 的发光器件, 其中所述有机化合物层包括与所述第一和第二有机化合物不同的第三有机化合物并且, 被作为客体添加入既包括所述第一有机化合物又所述第二有机化合物的区域中。

40. 按权利要求 39 的发光器件, 其中所述第一有机化合物和所述第二有机化合物中的每种是从由接收来自阳极的空穴的空穴注入化合物, 接收来自阴极的电子的电子注入化合物, 空穴输运化合物, 电子输运化合物和能够抑制电子转移的阻挡化合物组成的组中选出的化合物, 并且所述第三有机化合物是表明光发射的发光化合物。

41. 按权利要求 39 的发光器件, 其中所述第三有机化合物是显示从三重激发态的光发射的发光化合物。

42. 按权利要求 41 的发光器件, 其中所述第三有机化合物是一种具有铂作为中心金属的金属络合物以及一种具有铱作为中心金属的金属络合物。

43. 按权利要求 39 的发光器件, 其中所述第三有机化合物具有的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道之间的能量差比所述第一有机化合物和所述第二有机化合物大。

5 44. 按权利要求 39 的发光器件, 其中所述第三有机化合物是从由菲咯啉衍生物, 噻恶二唑衍生物和三唑衍生物组成的组中选出的材料。

45. 按权利要求 39 的发光器件, 其中所述第三有机化合物是包括金属元素的金属络合物, 并且借助 SIMS 可探测的所述金属元素的探测区域既包括所述第一有机化合物又包括所述第二有机化合物。

10 46. 按权利要求 45 的发光器件, 其中所述金属元素是从由铝, 锌和铍组成的组中选出的。

47. 按权利要求 45 的发光器件, 其中所述金属元素是从由铟和铂组成的组中选出的。

48. 制造包括有机发光元件的发光器件的方法, 包括步骤:

15 在具有电极的衬底上湿法供料第一溶液, 其中第一溶液包括第一有机化合物和第一溶剂;

在一温度下在处理气氛中加热所述第一溶液; 以及

在加热后, 在所述衬底上安排第二溶液;

20 其中所述处理气氛的压力比在所述温度下所述第一溶剂的蒸气压力高。

49. 制造包括有机发光元件的发光器件的方法, 包括步骤:

在具有电极的衬底上湿法供料第一溶液, 其中第一溶液包括第一有机化合物和第一溶剂;

通过加热干燥所述第一溶剂; 以及

25 在加热后, 在处理气氛中在所述衬底上安排第二溶液, 其中第二溶液包括第二有机化合物和第二溶剂,

其中在安排第二溶液的过程中所述处理气氛包含所述第一溶剂。

50. 制造包括有机发光元件的发光器件的方法, 包括步骤:

30 在具有电极的衬底上形成第一有机化合物层; 以及

在所述衬底上湿法供料第二溶液, 其中所述第二溶液包括第二有机化合物和第二溶剂;

其中所述第二有机化合物对所述第二溶剂的溶解度比第一有机化合物对所述第二溶剂的溶解度高。

51. 制造包括有机发光元件的发光器件的方法，包括步骤：

在具有电极的衬底上形成第一有机化合物层；以及

5 在处理气氛中在所述衬底上湿法供料第二溶液，

其中所述处理气氛包含能够溶解第一有机化合物的溶剂。

52. 制造包括有机发光元件的发光器件的方法，包括步骤：

在具有电极的衬底上湿法供料第一有机化合物溶解其中的第一溶液；

10 在真空室中借助真空蒸发形成第二有机化合物层；以及

加热所述衬底，所述第一有机溶液，和所述第二有机化合物层。

53. 按权利要求 52 的方法，其中在  $10^{-4}$  Pa 或更低的减压条件下进行加热。

# 说明书

## 发光器件和制造该器件的方法

### 发明领域

5 本发明涉及一种使用一有机发光元件的发光器件，该发光元件具有阳极，阴极和一包括在施加电场时适于产生发光的有机化合物的薄膜（下面称为“有机化合物层”）。更为特别地，本发明涉及一种使用一有机发光器件的发光器件，该有机发光器件的有机化合物膜包含高分子化合物并且它比相关技术的发光器件需要更低驱动电压并具有  
10 有更长使用寿命，以及一种制造这种发光器件的方法。注意，在本申请的说明书中说明的发光器件指出使用一有机发光元件作为发光元件的一种图像显示器件或一种发光器件。同样，此发光器件包括所有组件，其中连接器，例如一各向异性导电膜（FPC：软性印刷电路）或 TAB（条带自动键合 Tape Automated Bonding）带或 TCP（条带  
15 载体封装 Tape Carrier Package），被安装到有机发光元件上的组件，其中印刷电路板被提供在 TAB 带上或 TCP 尖端上的组件，或其中 IC（集成电路）被直接安装在 COG（芯片在玻璃上 Chip On Glass）系统中有机发光元件上的组件。

### 20 相关技术描述

有机发光元件是一种适于在施加电场时产生发光的元件。一直认为的发光机理在于，一有机化合物层放入电极之间，在那里施加电压时从阴极填充的电子和从阳极填充的空穴在有机化合物层中的发光中心复合在一起形成受激分子（下面称为“分子激子”），并且当分子  
25 激子回到基态时放出能量产生发光。

此外，由有机化合物形成的各种分子激子可以包括单重激发态和三重激发态，而本发明的说明书包含任何一种激发态对发光有贡献的情况。

在这种有机发光元件中，有机化合物层通常形成成为小于  $1\mu\text{m}$  的薄膜。同样，由于有机发光元件为有机化合物层本身发射光的自发光类型发光元件，用在常规液晶显示中的背景光不再需要。因此，有机发光元件可被非常有利地形成成为薄且重量轻的。



同样,对于例如厚度约为 100-200 nm 的有机化合物层,考虑到有机化合物层中载流子的运动范围,从载流子填充到其复合所经过的时间周期约为几十纳秒,而即使包括从载流子复合到发光的步骤时,发光在约少于一微秒内实现。因此,特点之一是响应速度非常大。

5 另外,因为有机发光元件是一载流子填充类型的发光元件,它可以用直流电压驱动,并且难于产生噪声。就驱动电压而言,通过首先制作有机化合物层的厚度为大约 100 nm 的均匀、超薄膜,选择电极材料,这将减少与有机化合物层有关的载流子填充势垒,并进一步引入单异质结构(双结构),在 5.5V 可获得  $100 \text{ cd/m}^2$  的充分辉光  
10 (luminance) (文献 1: C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke, “有机场致发光二极管”,应用物理通讯,第 51 卷,第 12 期,第 913-915 页(1987)) (“Organic electroluminescent diodes”, Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987))。

15 归因于如薄且重量轻,高速响应度,直流低压驱动以及类似的这些性能,有机发光元件作为下一代平板显示元件已受到关注。同样,由于有机发光元件为自发光类型并且视界角大,它们在能见度方面是比较有利的并相信作为用于便携设备中显示器的元件是可行的。

于是,在文献 1 中所描述的有机发光元件的构成中,通过使用相对稳定的低功函数的 Mg:Ag 合金作为阴极提高电子注入品质,使得载  
20 流子填充势垒小。这使得将大量载流子填充进入有机化合物层成为可能。

另外,借助应用单异质结构载流子的复合效率通过跳跃和约束被改善,在该结构中,由二胺化合物组成的空穴输运层和由三(8-羟基喹啉基)铝(tris(8-quinolinolato) aluminium,在下文写为“Alq<sub>3</sub>”)组成的电子输运发光层被层叠作为有机化合物层,这将在下面说明。  
25

在例如有机发光元件仅具有单一 Alq<sub>3</sub> 层的情况下,因为 Alq<sub>3</sub> 为电子输运品质,较大部分从阴极填充的电子在没有与空穴复合的情况下到达阳极,使得发光效率非常低。即为了使单层的有机发光元件有效地发射光(或在低电压驱动),需要使用一种能够以平衡的方式运  
30 载电子和空穴的材料(下面称为“双极材料”),而 Alq<sub>3</sub> 不满足这种要求。

但是,应用文献 1 中所述的单异质结构使得从阴极填充的电子被

空穴输运层和电子输运发光层间的界面阻挡，被包围在电子输运发光层中。因此，载流子在电子输运发光层中有效复合提供有效发光。

当这种载流子阻挡功能的概念被发展后，控制载流子复合的区域成为可能。作为实例，有一报道，据此通过在空穴输运层和电子输运层间插入一能够阻挡空穴的层（空穴阻挡层），将空穴包围在空穴输运层中并使空穴输运层发光获得成功（文献 2: Yasunori KIJIMA, Nobutoshi ASAI 和 Shin-ichiro TAMURA, “蓝色有机光发射二极管”，日本应用物理杂志，第 38 卷，5274-5277（1999））（"A Blue Organic Light Emitting Diode", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, 5274-5277(1999)）。

同样，可以认为文献 1 中所述的有机发光元件是基于，可以说，功能分离的思想，据此空穴的运载由空穴输运层进行，而电子的运载和发光由电子输运发光层进行。这种功能分离的概念已进一步发展为双异质结构（三层结构）的概念，据此发光层被插入空穴输运层和电子输运层之间（文献 3: Chihaya ADACHI, Shizuo TOKITO, Tetsuo TSUTSUI 和 Shogo SAITO, “具有三层结构的有机膜中的场致发光”，日本应用物理杂志，第 27 卷，第二期，第 L269-L271 页（1988））（"Electroluminescence in Organic Films with Three-Layered Structure", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No2, L269-L271 (1988)）。

这种功能分离的优点在于，功能分离使一种有机材料不需要同时具有多种功能（发光，载流子运载品质，来自电极的载流子的填充品质，等），这为分子设计或类似问题提供充分自由（例如，不需要过度寻找双极材料）。即通过组合分别具有良好发光品质和载流子运载品质的材料，可容易地获得高发光效率。

归因于这些优点，文献 1 中所述的叠层结构（载流子阻挡功能或功能分离）的概念本身被广泛采用至今。

但是，作为不同种类物质间的接合（特别是绝缘材料间的接合），上述叠层结构将必定在物质的界面产生能量势垒。因为能量势垒的存在抑制载流子在界面的运动，将导致下述两个问题。

问题之一在于，它造成导致进一步降低驱动电压的势垒。实际上已有报道，就现有的有机发光元件而言，利用共轭聚合物的单层结构

的元件在驱动电压方面很好并且在功率效率（单位：“lm/W”）方面保持最高数据（与来自单重激发态的发光比较）（文献 4: Tetsuo Tsutsui “有机分子/生物电子学简报”应用物理学会分会，第 11 卷，第 1 期，第 8 页（2000））。（"bulletin of organic molecular/bioelectronics" subcommittee of Society of Applied Physics, Vol.11, P. 8(2000)）

此外，文献 4 中所述的共轭聚合物是一种双极材料，并且就载流子的复合效率而言可以获得相当于叠层结构的水平。因此，它说明，只要在不使用任何叠层结构的情况下，利用双极材料的方法可以提供相当的载流子复合效率，具有较少界面的单层结构实际上驱动电压低。

例如，有一种方法，其中用于缓和能量势垒的材料被插入电极和有机化合物层之间的界面以提高载流子填充品质降低驱动电压（文献 5: Takeo Wakimoto, Yoshinori Fukuda, Kenichi Nagayama, Akira Yokoi, Hitoshi Nakada, 和 Masami Tsuchida, “使用碱金属化合物作为电子注入材料的有机场致发光单元”，电气工程师协会电子器件会刊，第 44 卷，第 8 期，第 1245-1248 页（1977））（"Organic EL Cells Using Alkaline Metal Compounds as Electron Injection Materials", IEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 44, NO. 8. 1245-1248 (1977)）。在文献 5 中，使用  $\text{Li}_2\text{O}$  作为电子注入层已成功地降低了驱动电压。

但是，载流子在有机材料间（例如，在空穴输运层和发光层之间；界面将在下文被称为“有机界面”）转移继续存在为尚未解决的争论问题，并且被认为是在达到由单层结构提供低驱动电压时的重点。

另外，由能量势垒导致的另一问题被认为是对有机发光元件的使用寿命的影响。即载流子的运动被阻止，并且由于电荷的堆积亮度下降。

当对于这种品质降低的机制尚未建立任何明确的理论时，有一报道，通过在阳极和空穴输运层之间插入一个空穴注入层，并且不使用直流驱动而用矩形波的交流驱动，可抑制亮度的下降（文献 6: S. A. VanSlyke, C. H. Chen, 和 C. W. Tang, “具有改善了的稳定性的有机场致发光器件”，应用物理通讯，第 69 卷，第 15 期，第 2160-2162 页（1996））（"Organic electroluminescent devices with improved

stability", Applied Physics Letters, Vol. 69, No. 15, 2160-2162 (1996) ) 。  
可以认为该文献给出了实验证据，即因为插入空穴注入层和交流电压驱动，通过消除电荷积累可以抑制亮度的下降。

从上述说明可以认为，一方面叠层结构的优点在于，根据功能分离能够容易地提高载流子的复合效率并且扩大了材料选择范围，而另一方面形成多个有机界面阻止了载流子的运动并对降低驱动电压和亮度有影响。

### 发明概述

因此，本发明的目的在于通过制造具有与常规使用的叠层结构不同概念的元件，释放存在于有机化合物层中的能量势垒并提高载流子的迁移率，并且同时以与叠层结构中涉及的功能分离相同的方式表达多种不同材料的功能（下面称为“功能表达”）。由此，本发明的目的在于提供一种有机发光元件，它比相关技术中的元件驱动电压更低同时使用寿命更长。

同样，本发明的目的在于，通过制造具有与常规使用的叠层结构不同概念的元件，去除存在于有机化合物层中的有机界面并提高载流子的迁移率，其中发光层中的载流子被阻挡以复合，并且同时以与叠层结构中涉及的功能分离相同的方式表达多种不同材料的功能（下面称为“功能表达”）。由此，本发明的目的在于提供一种有机发光元件，它比相关技术中的元件驱动电压更低和使用寿命更长。

叠层结构中能量势垒的缓和在如文献 5 所述的插入载流子填充层的技术中明显找到。利用图 1B 中的能带图示意性说明空穴注入层。

图 1A 中，阳极 101 和空穴注入层 102 直接互相接合，在这种情况下与阳极 101 和空穴注入层 102 有关的能量势垒 104 大。但是，通过插入一种其最高被占据分子轨道水平（下面称为“HOMO”）位于阳极的电离电位和空穴输运层的 HOMO 水平之间的中部的材料作为空穴注入层 103，能量势垒可以分段的方式（图 1B）设计。

设计如图 1B 所示的分段能量势垒使提高来自电极的载流子的填充品质，并一定降低驱动电压至某种程度成为可能。但是，产生的问题在于，层的数目的增加造成有机界面数目的增加。这在文献 4 中被认为是单层结构在驱动电压和功率效率方面保持最高数据的原因。

相反，通过克服这种问题，当最佳利用叠层结构中的优点（各种材料可被组合，并且不需要复杂的分子设计）时，达到与单层结构中相同驱动电压和功率效率水平是可能的。

5 本发明者提出一种基本上消除包含两种或多种有机化合物（至少其中一种是高分子化合物）的有机化合物层中界面的方法，由此释放有机化合物层中的能量势垒。

10 在有机化合物层包含至少两种化合物的情况下，两种化合物从接收来自阳极的空穴的空穴注入化合物，接收来自阴极的电子的电子注入化合物，空穴输运化合物，电子输运化合物，能够抑制电子或空穴转移的阻挡化合物，以及表明光发射的发光化合物的组中选出，通过提供至少两种化合物在离开电极的位置混合的区域（在下文称为“混合区域”），该方案基本上消除了有机化合物层中的界面。该方案将在下文被称为“混合接合”。

15 在本发明中使用高分子化合物的原因在于，高分子化合物通常具有大的载流子迁移率并且可以用低电压驱动。即本发明的特征在于在使用高分子化合物的系统中实现混合接合。

在形成这种混合接合的情况下，可用客体掺杂该混合区域。由于载流子被认为是在混合区域中平稳转移，优选使用表明光发射的发光化合物作为客体。

20 由于形成上述的混合接合，有可能准备一不呈现明显的叠层结构（即不具有明显的有机界面）并确保功能构造的有机发光元件。

25 当第一有机化合物和与第一有机化合物不同的第二有机化合物混合其中的混合区域提供在包含第一有机化合物和第二有机化合物的有机化合物层中时，存在第一和第二有机化合物两者均为高分子化合物的情况和两种有机化合物中的一种为低分子化合物的情况。更为优选地采用混合区域中的第一和第二有机化合物的浓度连续变化的方案。那些方案在下文被称为“连续接合”。在这种情况下混合区域特别地被称为“连续接合区域”。

30 图 2A 和 2B 示出相关技术的叠层结构和本发明的连续接合的概念图。图 2A 示出相关技术（单异质结构）的叠层结构。特殊地，单异质结构具有包括第一有机化合物 201 和第二有机化合物 202 的有机化合物膜 203a 和由第一有机化合物层 201a 和第二有机化合物层 202a

形成的叠层结构（它可被认为是明显的有机界面）。在这种情况下，不存在第一有机化合物 201 的浓度和第二有机化合物 202 的浓度逐渐变化的区域，但浓度是不连续的（即在有机界面中每种浓度从 0% 变化至 100% 或从 100% 变化至 0%）。

5       但在本发明的连续接合的情况下（图 2B），存在第一有机化合物 201 和第二有机化合物 202 的浓度逐渐变化的区域（即连续接合区域 204b），使得不存在明显的有机界面。因为存在第一有机化合物可表达其功能的区域（第一功能区域 201b）和第二有机化合物可表达其功能的区域（第二功能区域 202b），各种材料的功能均可被表达。

10       由于形成上述的混合接合，有可能准备一不呈现明显的叠层结构（即不具有明显的有机界面）并确保功能构造的有机发光元件。

从本发明的概念（在不使用叠层结构的情况下表达多于一种且各种不同的材料的功能）的观点来看，优选第一有机化合物和第二有机化合物应具有不同的功能。

15       在第一有机化合物和第二有机化合物均为高分子化合物的情况下，结构被认为是高分子化合物中的一种表达光发射而另一种表达载流子输运功能。在第二有机化合物为低分子化合物的情况下，可以是低分子化合物表达光发射而高分子化合物表达载流子输运功能的结构和高分子化合物表达光发射而低分子化合物表达载流子输运功能的结构。

20       在低分子化合物表达载流子输运功能的情况下，优选高分子化合物应包括  $\pi$  电子（即导电高分子化合物）并且应被化学掺杂以改善导电性。

25       聚噻吩衍生物，聚苯胺衍生物，和聚乙烯吡咯衍生物中的一种优选为用于空穴输运材料或发光材料的高分子化合物。或者，聚对位亚苯乙烯（polyparaphenylenevinylene）衍生物，聚二烷基芴（polydialkylfluorene）衍生物，和聚亚苯基（polyphenylene）衍生物中的一种优选为用于发光材料的材料。

30       在形成上述的混合接合（包括连续接合）的情况下，可存在在混合区域中添加作为客体的第三有机化合物以由此提供客体功能的方案。从功能构造的观点来看，优选使用表明光发射的发光化合物作为客体。这是因为通过提供构成具有载流子输运功能或阻挡功能的混合

区域第一有机化合物和第二有机化合物并在混合区域中添加发光化合物，载流子的复合效率可被提高以改善发光效率。

图 3A 示出这种情况的概念图。在图 3A 中，包含第一有机化合物和第二有机化合物的有机化合物层 303 提供在衬底 301 上阳极 302 和阴极 304 之间，并且混合区域 305 用表明光发射的化合物 306 添加成为发光区域。

于是，考虑到发光效率，能够将从三重激发态回到基态时放出的能量（下面称为“三重激发能”）转换为辉光的有机发光元件已被成功地提出，并已注意到它们的发光效率（文献 7: D. F. O' Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson 和 S. R. Forrest, “电致磷光 (electrophosphorescent) 器件中改进的能量转换”，应用物理通讯，第 74 卷，第 3 期，第 442-444 页 (1999) (“Improved energy transfer in electrophosphorescent devices”, Applied Physics Letters, Vol. 74. No. 3, 442-444 (1999))，（文献 8: Tetsuo TSUTSUI, Moon-Jae YANG, Masayuki YAHIRO, Kenji NAKAMURA, Teruichi WATANABE, Taishi TSUJI, Yoshinori FUKUDA, Takeo WAKIMOTO 和 Satoshi MIYAGUCHI, “用铱络合物作为三重发射中心的有机发光器件中的高量子效率”，日本应用物理杂志，第 38 卷，第 L1502-L1504 页 (1999) (“High Quantum Efficiency in Organic Luminescent devices with Iridium-Complex as a Triplet Emissive Center", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, L1502-L1504 (1999))。

文献 7 中使用一种其中心金属为铂的金属络合物，而文献 8 中使用一种其中心金属为铱的金属络合物。这些能够将三重激发能转换为辉光的有机发光元件（下面称为“三重发光二极管”）可获得比相关技术中更高强度的辉光和更高的发光效率。

但是，文献 8 给出在初始辉光设定为  $500 \text{ cd/m}^2$  的情况下，辉光的半衰期约为 170 小时的实例，因此产生元件使用寿命的问题。于是，本发明应用于三重光发射二极管可以提供高功能发光元件，基于来自三重激发态的辉光，它除具有高强度的辉光和高发光效率外还使用寿命长。

因此，本发明涉及可以将三重激发能量转换为辉光的材料被选择作为第三有机化合物或客体并被加入混合区域中的情况。



第三有机化合物不需要限于表明光发射的发光化合物。在第一有机化合物或第二有机化合物发射光的情况下，特别地，优选使用与第一有机化合物和第二有机化合物相比具有更大的最高被占据分子轨道（HOMO）和最低未被占据分子轨道（LUMO）之间的能量差的化合物（即化合物能够阻挡载流子和分子激子）作为第三有机化合物。该方案可以提高混合第一有机化合物和第二有机化合物的混合区域中的载流子复合效率并改善发光效率。

图 3B 示出这种情况的概念图。图 3B 中，包含第一有机化合物和第二有机化合物的有机化合物层 303 被提供在衬底 301 上阳极 302 和阴极 304 之间，并且混合区域 305 用可以阻挡载流子和分子激子的化合物 307 添加。

图 3B 中，用发射光的发光化合物 306 添加的发光区域被提供在混合区域 305 中。即图 3B 示出将使用发射光的发光化合物作为第三有机化合物（图 3A）的方案与添加阻挡化合物组合的结构。因为可以阻挡载流子和分子激子的化合物 307 比发射光的发光化合物 306 更靠近阴极侧定位，空穴阻挡化合物优选被用作可以阻挡载流子和分子激子的化合物 307。

菲咯啉衍生物，口恶二唑（oxadiazole）衍生物和三唑衍生物用于可以阻挡载流子和分子激子的化合物是可行的。

在规定上面提到的混合区域的情况下，借助 SIMS（二次离子质谱分析法）的成分分析被认为是一种重要的技术。在连续接合的情况下，从图 2A 和 2B 的概念图特别应该显而易见地，我们可以期望成分分析的结果与相关技术的叠层结构成分相比具有显著的不同。

本发明因此涉及一种发光器件，该器件具有这样的区域，在那里包括第一有机化合物或第二有机化合物的成分中用 SIMS 可探测的成分的探测量沿从阳极至阴极的方向连续变化。

包含属于周期表中 15 族或 16 族的元素的高分子化合物被很好地用在常用的有机发光元件中，同时包含属于周期表 17 族的元素的化合物可被化学掺杂以便改善高分子化合物的导电性。借助形成包括包含属于 15 至 17 族的元素的材料和不包含这些元素的材料连续接合区域，浓度变化可由此更为显著地观察到。氮，磷，氧，硫，氟，氯，溴和碘典型地为属于 15 至 17 族的元素。



在第三有机化合物被作为客体加入混合区域中的情况下，金属络合物可被用作作为客体的，特别是表明光发射的发光化合物的化合物。

因此，本发明涉及一种发光器件，其中第三有机化合物为具有金属元素的金属络合物，用 SIMS 可探测的金属元素的探测区域是包括第一有机化合物和第二有机化合物的区域（即混合区域）。铝，锌和铍典型用作金属元素。在第三有机化合物是一种从三重激发态发射光的发光化合物的情况下，具有铱或铂作为中心金属的金属络合物是典型的，以便铱或铂可被探测。

一种比现有器件驱动电压更低和使用寿命更长的发光器件，可通过实践上述发明提供。另外，一种比现有技术中的装置功率消耗更低并且更耐用的电气装置，，可在使用这种发光器件制造时提供。

#### 附图简述

图 1A 和 1B 为说明空穴注入层作用的视图；

图 2A 和 2B 为示出有机发光元件的结构视图；

图 3A 和 3B 为示出有机发光元件的结构视图；

图 4 为示出有机化合物层的剖面 TEM 的视图；

图 5A 至 5E 为说明形成有机化合物层的一种方法的视图；

图 6A 至 6E 为说明形成有机化合物层的一种方法的视图；

图 7A 至 7E 为说明形成有机化合物层的一种方法的视图；

图 8 为示出一发光器件的剖面结构的视图；

图 9 为示出一发光器件的剖面结构的视图；

图 10 为示出一发光器件的剖面结构的视图；

图 11A 和 11B 为分别示出一发光器件的顶部结构和剖面结构的视图；

图 12A 至 12C 为示出一发光器件的顶部结构和剖面结构的视图；

图 13A 和 13B 为说明一发光器件结构的视图；

图 14A 和 14B 为说明一发光器件结构的视图；

图 15A 至 15F 为示出一电气装置特定实例的视图；

图 16A 和 16B 为示出一电气装置特定实例的视图；

图 17A 至 17C 为示出发光器件电路结构的视图；

图 18 为示出发光器件电路结构的视图；以及  
图 19 为示出一有机发光器件的剖面结构的视图。

### 发明详述

5 下面将说明本发明的实施例。此外，有机发光元件中的阳极和阴极中的至少一个可为充分透明以取出发光，而实施例将就其中透明的阳极被形成在衬底上并且发光被从阳极取出的元件结构进行说明。实际上，其中发光从阴极取出的结构，和其中光从与衬底相对一侧取出的结构都是可适用的。

10 实现本发明的重点是形成混合区域或连续接合区域的制造工艺。本发明设计出了在包含高分子化合物的有机化合物膜中形成混合区域或连续接合区域的步骤。下面将讨论按照本发明的一种有机发光元件的方法。

15 在相关技术的制造工艺中（在用湿法供料构造叠层结构的情况下），提供例如第一有机化合物溶入其中的第一溶液，并且通过加热或类似方法将包含在第一溶液中的溶剂完全去除，其后溶解在，其中的第一有机化合物不被洗出的溶液中的第二有机化合物被沉淀。该制造工艺产生明显的有机界面。

20 图 4 示出一有机化合物层的剖面 TEM 照片，该有机化合物层例如通过借助旋涂（spin coating）淀积用聚磺化苯乙烯（下文中称为“PPS”）掺杂的聚二烷基噻吩乙烯（下文中称为“PEDOT”）溶液，在大气压力下在 100℃或更高温度加热产物结构以完全去除水分，然后借助旋涂淀积具有烷氧基团的聚对位亚苯乙烯（下文称为“PPV”）甲苯溶液，并再次加热和干燥产物结构提供。从图 4 显而易见，相关  
25 技术的制造工艺提供一种具有明显有机界面的叠层结构。

本发明者设计出五种制造方法作为克服上述问题并形成混合区域或浓度改变的区域的工艺。下面将讨论在有机化合物层包含两种类型的有机化合物的情况下的方法的最简单的实施例。

30 第一种制造方法在图 5A 至 5E 中说明。首先，第一有机化合物（高分子化合物）溶入其中的第一溶液 503a 被湿法供料在形成电极 502（图 5B）的衬底 501 上（图 5A）。其次，作为形成混合区域或连续接合区域的步骤 511，在包含在第一溶液 503a 中的溶剂的蒸气压力比热处

理气氛中的压力低的温度下加热第一溶液 503a (图 5C), 然后第二有机化合物溶入其中的第二溶液 504 在包含在第一溶液 503a 中的溶剂 503b 剩余的状态下被湿法供料 (图 5D)。最后, 通过加热 512 溶剂被全部去除, 由此产生按照本发明的具有混合区域或连续接合区域 505 的有机化合物层。

第二种制造方法在图 6A 至 6E 中说明。首先, 第一有机化合物(高分子化合物)溶入其中的第一溶液 603a 被湿法供料在形成电极 602 的衬底 601 上 (图 6A)。其次, 通过借助加热 611 完全去除包含在第一溶液 603a 中的溶剂形成第一有机化合物层 603b (图 6B)。此外, 10 作为形成混合区域或连续接合区域的步骤 612, 通过将产物结构置于这样的状态中形成洗出的区域 603c, 在该状态中包含在第一溶液 603a 中的溶剂被包含在步骤 612 的处理气氛中 (图 6C), 随后第二有机化合物溶解在其中的第二溶液 604 被湿法供料 (图 6D)。最后, 通过加热 613 全部溶剂被去除, 由此产生按照本发明的具有混合区域或连续 15 接合区域 605 的有机化合物层。

按照第三种制造方法, 混合区域或连续接合区域可通过使用借助干法淀积提供的低分子化合物作为第一化合物形成。即通过真空蒸发或类似的方法淀积第一有机化合物层 603b 后 (图 6B 中的状态), 溶解于可稍微溶解第一有机化合物的溶剂中的第二有机化合物 (高分子 20 化合物) 被湿法供料, 由此产生图 6D 中的状态。

按照第四种制造方法, 低分子化合物可用作图 6A 至 6E 中的第一有机化合物。特别地, 首先通过真空蒸发或类似的方法淀积第一有机化合物层 603b 以产生图 6B 中的状态, 随后通过将产物结构置于这样的状态中形成洗出的区域 603c, 在该状态中能够将第一有机化合物溶 25 解其中的溶剂被包含在处理的气氛中 (图 6C)。

在第一至第四种制造方法的每种方法中, 第二有机化合物由将被湿法供料的高分子材料制成。本发明设计出第五种制造方法作为第一至第四种方法的反向方法。第五种制造方法是这样一种方法, 即作为第一有机化合物而不是第二有机化合物的高分子材料被首先湿法供 30 料, 并且随后通过真空蒸发提供作为第二有机化合物的低分子化合物, 由此形成混合区域或连续接合区域。

按照该第五种方法, 在第一有机化合物 (高分子材料) 溶解其中

的溶液被湿法供料后，产物结构被装到真空室中，随后通过真空蒸发淀积第二有机化合物（低分子量化合物），并随后通过加热扩散第二有机化合物（低分子量化合物），由此形成混合区域或浓度变化区域。加热温度可为第一有机化合物溶解在其中的溶剂可被完全去除的任何温度。

按照该第五种方法，在  $10^{-4}$  Pa 或更低的减压下实现加热是更为优选的。在这种情况下，优选的加热温度为约  $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

各种不同的方案对于上述的湿法供料都是可行的。可用的方案包括例如通常使用的旋涂或浸涂的湿法淀积，以及吸附和喷墨系统。尤其是，由于喷墨系统可将有机化合物形成为具有高精确定度的并且范围很宽的图案，可认为该系统对于制造高度确定的和大面积的发光器件是有效的。

图 7A 至 7E 示出借助喷墨系统实现第一种制造方法的概念。首先，借助光刻法（图 7B）将触排结构 706 形成在具有电极 702（图 7A）的衬底 701 上。其后，第一有机化合物（高分子化合物）溶解其中的第一溶液 703a 由喷墨印刷机头 721a 湿法供料。随后，形成混合区域或连续接合区域的步骤 711 通过在这样的温度下加热第一溶液 703a 进行，该温度低于在制造（图 7D）和在包含在第一溶液 703a 中的溶剂保留的状态下 703b 借助喷墨印刷机头 721b 湿法供料第二有机化合物溶解其中的第二溶液 704（图 7E）的过程中，包含在第一溶液 703a 中的溶剂的蒸气压压力变成为大气压力的温度。

在表明光发射的化合物被用作第二有机化合物的情况下，例如，全色发光器件可通过使用喷墨印刷机头 721b 将分别表明红，绿和蓝的光发射的化合物提供在相应的像素 707a 至 707c 上制备。

在本发明中公开的混合区域或连续接合区域可通过上述的任何一种制造方法形成。

### [实施例 1]

在本实施例中将特别举例说明使用按照本发明的在图 5A 至 5E 中说明的方案制造的有机发光元件。

首先，用溅射将铟锡氧化物（下面称为“ITO”）淀积在玻璃衬底上至厚度约 100nm 并由此成为阳极。其后，用 PSS 掺杂的 PEDOT

溶液作为空穴输运性质的材料用旋涂法淀积在阳极上。

如图 5A 至 5E 所说明的,衬底在比水的蒸气压力变成大气压力的温度(100℃)低的温度下加热,使得衬底处于在 PEDOT 溶液中保留少量水分的状态中。此外,用甲苯作为溶剂的烷氧基团替代的 PPV(在下文被称为“MEH-PPV”)通过旋涂淀积并加热至 100℃或更高的温度以完全去除溶剂。

最后,用真空蒸发淀积镱作为阴极至 400nm,由此提供按照本发明的发射由 MEH-PPV 引起的绿色光的有机发光元件。

#### 10 [实施例 2]

在本实施例中将特别举例说明使用按照本发明的在图 6A 至 6E 中说明的方案制造的有机发光元件。

首先,用溅射将 ITO 淀积在玻璃衬底 601 上至厚度约 100nm,由此成为阳极 602。其后,用 PSS 掺杂的 PEDOT 溶液作为空穴输运性质的材料用旋涂法淀积在阳极上并加热至 150℃保温 10 分钟,由此完全消除溶剂(水分)。

如图 6A 至 6E 所说明的,用二甲苯作为溶剂的聚二辛基芴(在下文被称为“PDOF”)被旋涂并随后被加热至 100℃或更高的温度以完全消除水和二甲苯。

20 最后,用真空蒸发将钙淀积至 400nm 厚并且随后将铝淀积至 150nm 厚,由此提供按照本发明的发射由 PDOF 引起的蓝色光的有机发光元件。

#### [实施例 3]

25 在本实施例中将特别举例说明使用这样的方案制造的有机发光元件,在该方案中,用真空蒸发淀积低分子化合物并提供溶解在低分子化合物稍微溶于其中的溶剂中的高分子化合物。

首先,用溅射将 ITO 淀积在玻璃衬底上至厚度约 100nm,由此成为阳极。其后,用真空蒸发将 4, 4', 4''-三[N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基]三苯胺(4, 4', 4''-tris [N, (3-methylphenyl)-N-phenyl-amino]-triphenylamine, 在下文称为“MTDATA”)作为空穴输运性质的材料淀积在阳极上。

随后,借助旋涂淀积通过将在极性溶液中可溶的 PPV 先驱物溶于乙醇中获得的溶液。随后,产物结构被加热至 80℃ 或更高的温度以完全去除溶剂并同时聚合 PPV。

最后,用真空蒸发淀积铱作为阴极至 400nm 的厚度,由此提供按照本发明的发射由 PPV 引起的绿色光的有机发光元件。

#### [实施例 4]

在本实施例中将特别举例说明使用涉及喷墨系统的方案制造的有机发光元件。

首先,用溅射将 ITO 702 淀积在玻璃衬底 701 上至厚度约 100nm 并且用光刻技术形成触排结构 706(图 7B)。其后,PSS 掺杂的 PEDOT 溶液作为空穴输运性质的材料用喷墨印刷机头 721b 淀积在阳极 702 上并加热至 150℃ 保温 10 分钟,由此完全消除溶剂(水分)。以这种方式淀积的 PEDOT 变得难以溶于水中并稍有洗出。

用喷墨印刷机头 721b 淀积使用水溶性 PPV 先驱物溶于其中的溶液 704 的墨水,并随后并加热至 100℃ 或更高,由此完全消除水和二甲苯。

最后,用真空蒸发将钙淀积至 100nm 厚并且随后将铝淀积至 150nm 厚,由此提供按照本发明的发射由 PPV 引起的绿色光的有机发光元件。

#### [实施例 5]

下面将特别讨论在混合区域或连续接合区域中用发射光的化合物(一种从三重激发态发射光的化合物)掺杂的有机发光元件。有机发光元件由这样的步骤形成,即第一有机化合物(高分子化合物)溶于其中的溶液被湿法供料给具有电极的衬底,衬底被装入真空室,随后借助真空蒸发淀积第二有机化合物(低分子量化合物),并且随后借助加热扩散第二有机化合物,由此在有机发光元件中形成混合区域或浓度渐变区域。优选加热在  $10^{-4}$  Pa 或更低的减压下进行。

首先,用溅射将 ITO 淀积在玻璃衬底上至厚度约 100nm,由此形成阳极。其后,旋涂淀积含有聚乙烯吡唑(在下文称为“PVK”)的三氯甲烷溶液,并加热去除溶剂,以便 PVK 用作空穴输运性质的材

料。由于此后淀积包含相同溶剂（三氯甲烷）的溶液，包含 PVK 的三氯甲烷溶液的淀积应需要执行几次以便将膜的厚度增加到一定的程度。

其后，通过在包含 PVK 的三氯甲烷溶液中添加 5 wt% 的三重发光材料双 2-苯基吡啶乙酰丙酮铱（bis (2-phenylpyridine)-acetylacetonatoiridium）（在下文称为“ $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$ ”）络合物得到的溶液借助旋涂淀积在先前淀积的 PVK 膜上。

随后，在  $10^{-3}$  Pa 减压不加热衬底的条件下真空蒸发淀积三（8-羟基喹啉基）铝（tris(8-quinolinolato) aluminium，下面称为“ $\text{Alq}_3$ ”）。此后随着在  $10^{-4}$  Pa 减压下在  $80^\circ\text{C}$  焙烧产物结构，可形成具有 PVK 和  $\text{Alq}_3$  作为基体而  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$  作为客体的区域（ $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$  被掺杂在包括 PVK 和  $\text{Alq}_3$  的混合区域中的区域）。

最后，用真空蒸发将 Al 和 Li 的合金淀积至 150nm 厚形成阴极，由此提供按照本发明的发射由  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$  引起的绿色光的有机发光元件。

#### [实施例 6]

本实施例描述一种包括按照本发明的有机发光元件的发光器件。图 8 为使用本发明的有机发光元件的有源矩阵发光器件的剖面图。在此使用薄膜晶体管（在下文称为 TFT）作为有源元件，但有源元件可以是 MOS 晶体管。

所示作为实例的 TFT 为顶部栅极 TFT（具体地说，平面型 TFT），但底部栅极 TFT（典型为一反向交错（reverse stagger）TFT）可替代使用。

图 8 中，801 表示衬底。在此使用的衬底可透可见光。具体地，可以使用玻璃衬底，石英衬底，晶体玻璃衬底，或塑料衬底（包括塑料薄膜）。衬底 801 指衬底加上形成在衬底表面上的绝缘膜。

在衬底 801 上，提供了像素部分 811 和驱动电路 812。首先描述像素部分 811。

像素部分 811 是显示图像的区域。许多像素被设置在衬底上，并且每个像素配有一 TFT 802 用于控制有机发光元件中的电流流动（在下文称为电流控制 TFT）802，一像素电极（阳极）803，一有机化合



物层 804, 和一阴极 805。虽然在图 8 中仅示出电流控制 TFT, 但每个像素有一 TFT 用于控制施加给电流控制 TFT 栅极的电压的 TFT(在下文称为开关 TFT)。

5 电流控制 TFT 802 在此优选为一 P 沟道 TFT。虽然 n 沟道 TFT 可替代使用, 如果如图 8 所示电流控制 TFT 与有机发光元件的阳极连接, p 沟道 TFT 作为电流控制 TFT 在降低电流消耗方面更成功。注意, 开关 TFT 可由 n 沟道 TFT 或 p 沟道 TFT 形成。

10 电流控制 TFT 802 的漏极与像素电极 803 电连接。在本实施例中, 具有 4.5-5.5 eV 功函数的导电材料被用作像素电极 803 的材料, 并因此像素电极 803 起有机发光元件阳极的作用。光透射材料, 典型地, 氧化铟, 氧化锡, 氧化锌, 或这些的化合物(例如, ITO), 被用于像素电极 803。在像素电极 803 上, 形成有机化合物层 804。

15 在有机化合物层 804 上, 提供阴极 805。阴极 805 的材料理想为功函数在 2.5-3.5 eV 的导电材料。典型地, 阴极 805 由包含碱金属元素或碱土金属元素的导电膜, 或由包括铝的导电膜, 或由通过将铝或银膜在上述导电膜之一上成层得到的叠层, 形成。

20 由像素电极 803, 有机化合物层 804, 和阴极 805 组成的层被覆以保护膜 806。提供保护膜 806 以保护有机发光元件免于氧和湿气。可用作保护膜 806 的材料包括氮化硅, 氮氧化硅, 氧化铝, 氧化钽, 和碳(具体地, 类金刚石碳)。

25 下面, 将描述驱动电路 812。驱动电路 812 是用于控制将被送至像素部分 811 的信号(门信号和数据信号)的时限的区域, 并配有移位寄存器, 缓存器, 和锁存器, 以及模拟开关(传输门)或电平移动器。图 8 中, 这些电路的基本单元是由 n 沟道 TFT 807 和 p 沟道 TFT 808 组成的 CMOS 电路。

已知的电路结构可被应用于移位寄存器, 缓存器, 锁存器和模拟开关(传输门)或电平移动器。虽然在图 8 中像素部分 811 和驱动电路 812 提供在同一衬底上, 但 IC 或 LSI 可与衬底电连接, 替代将驱动电路 812 设置在衬底上。

30 图 8 中像素电极(阳极)803 与电流控制 TFT 802 电连接, 但阴极可以代替与电流控制 TFT 连接。在这种情况下, 像素电极由阴极 805 的材料形成而阴极由像素电极(阳极)803 的材料形成。在这种情



况下电流控制 TFT 优选为 n 沟道 TFT。

借助在形成布线线条 809 之前形成像素电极 803 的工艺，制造图 8 中所示发光元件。但是，该工艺可能使像素电极 803 的表面变粗糙。因为它是一电流驱动型元件，像素电极 803 粗糙的表面可能降低有机  
5 发光元件的性能。

在形成布线线条 909 后形成像素电极 903 以得到图 9 中所示发光器件。在这种情况下，与图 8 的结构相比，电流从像素电极 803 的注入可被改善。

在图 8 和 9 中，正向锥形的触排结构 (forward-tapered bank  
10 structure) 810 或 910 将设置在像素部分 811 或 911 中的像素相互分开。如果该触排结构是反向锥形的，可以避免触排结构与像素电极之间的接触。其实例在图 10 中示出。

在图 10 中，布线线条同样起分隔部分的作用，形成布线线条和  
15 分隔部分 1010。通过将构成布线线条的金属和刻蚀速率比金属低的材料 (例如，金属氮化物) 成层并随后刻蚀该叠层，得到图 10 中所示布线线条和分隔部分 1010 的形状 (即，带檐的结构)。该形状可以防止阴极 1005 和像素电极 1003 或布线线条之间的短路。与通常的有源矩阵发光器件不同，图 10 的器件中像素上的阴极 1005 是条纹的 (类似于无源矩阵器件中的阴极)。

20 图 11A 和 11B 示出图 9 中说明的有源矩阵发光器件的外部。图 11A 是其顶视图而图 11B 是沿图 11A 线 P-P' 的剖面图。图 9 中的符号用在图 11 中。

图 11A 中，1101 表示像素部分，1102 表示门信号侧驱动电路，而 1103 表示数据信号侧驱动电路。发送至门信号侧驱动电路 1102 和  
25 数据信号侧驱动电路 1103 的信号从 TAB (条带自动键合) 带 1105 经输入布线线条 1104 输入。虽然未在附图中示出，TAB 带 1105 可由通过给 TAB 带配置 IC (集成电路) 得到的 TCP (条带载体封装) 取代。

由 1106 表示的是提供在图 9 所示发光元件上部，并与由树脂形成的密封件 1107 结合的覆盖件。覆盖件 1106 可为只要不透过氧和水的  
30 任何材料。在本实施例中，如图 11B 所示，覆盖件 1106 由塑料件 1106a 和分别形成在塑料件 1106a 前部和后部上的碳膜 (具体地，类金刚石碳膜) 1106b 和 1106c 组成。

如图 11B 所示，密封件 1107 被由树脂制成的焊封件 (sealing member) 1108 所覆盖，使得有机发光元件完全密封在气密空间 1109 中。用不活泼气体（典型地，氮气或惰性气体），树脂，或不活泼液体（例如，其典型实例为全氟链烷 (perfluoro alkane) 的液态碳氟化合物）填充气密空间 1109。在该空间中放入吸附剂或脱氧剂同样是有

效的。

一极化板可被提供在本实施例所示发光器件的显示面上（观众观看其上显示图像的面）。极化板的作用在于减少外部入射光的反射以由此防止显示面示出观众的反射。通常，采用一圆形极化板。但是，极化板优选具有通过调整折射率有较小内部反射的结构，以防止从有机化合物层发射的光在极化板处被反射并反向运动。

按照本发明的任何有机发光元件可被用作包括在本实施例发光器件中的有机发光元件。

#### [实施例 7]

本实施例示出一有源矩阵发光器件，作为包括按照本发明有机发光元件的发光器件的实例。与实施例 6 不同，在本实施例的发光器件中，光从其上形成有源元件的衬底的对边取出（在下文称为向上发射）。图 19 为其剖面图。

薄膜晶体管（在下文称为 TFT）在此用作有源元件，但有源元件可为 MOS 晶体管。示为实例的 TFT 是顶部栅极 TFT（具体地说，平面型 TFT），但底部栅极 TFT（典型为一反向交错 TFT）可替代使用。

本实施例的衬底 1901，形成在像素部分中电流控制 TFT 1902，和驱动电路 1912 与实施例 6 的具有相同的结构。

本实施例中与电流控制 TFT 1902 的漏极连接的第一电极 1903 用作阳极，并因此优选由具有大功函数的导电材料形成。导电材料典型的实例包括例如镍，钪，钨，金，和银的金属。在本实施例中，理想的第一电极 1903 不透光。更为理想的，电极是由高光反射的材料形成的。

有机化合物膜 1904 形成在第一电极 1903 上。在本实施例中提供在有机化合物膜 1904 上的是起阴极作用的第二电极 1905。因此，第二电极 1905 的材料理想地为功函数在 2.5-3.5eV 的导电材料。典型地，

使用包含碱金属元素或碱土金属元素的导电膜，或包含铝的导电膜，或通过将铝或银膜在上述导电膜之一上成层得到的叠层。由于在本实施例中使用向上发射发光器件，对于第二电极 1905 的材料，光透射是必不可少的。因此，当用作第二电极时，金属优选形成为厚度约 20nm 非常薄的膜。

由第一电极 1903 组成的层，有机化合物膜 1904，和第二电极 1905 被覆以保护膜 1906。提供保护膜 1906 以保护有机发光元件免于氧和湿气。在本实施例中，只要它透光，任何材料都可用来作保护膜。

图 19 中，第一电极（阳极）1903 与电流控制 TFT 1902 电连接，但阴极可以代替与电流控制 TFT 连接。在这种情况下，第一电极可由阴极的材料形成而第二电极可由阳极的材料形成。在这种情况下电流控制 TFT 优选为 n 沟道 TFT。

1907 表示一覆盖件并与由树脂形成的密封件 1908 结合。覆盖件 1907 可以是只要它透光但不透氧和水的任何材料。在本实施例中，使用玻璃。用不活泼气体（典型地，氮气或惰性气体），树脂，或不活泼液体（例如，其典型实例为全氟链烷（perfluoro alkane）的液态碳氟化合物）填充气密空间 1909。在该空间中放入吸附剂或脱氧剂同样是有有效的。

发送至门信号侧驱动电路和数据信号侧驱动电路的信号从 TAB（条带自动键合）带 1914 经输入布线线条 1913 输入。虽然在附图中未示出，TAB 带 1414 可由通过给 TAB 带配置 IC（集成电路）得到的 TCP（条带载体封装）取代。

一极化板可被提供在本实施例所示发光器件的显示面上（观众观看其上显示图像的面）。极化板的作用在于减少外部入射光的反射以由此防止显示面示出观众的反射。通常，采用一圆形极化板。但是，极化板优选具有通过调整折射率有较小内部反射的结构，以防止从有机化合物层发射的光在极化板处被反射并反向运动。

按照本发明的任何有机发光元件可被用作包括在本实施例发光器件中的有机发光元件。

### [实施例 8]

本实施例示出一无源矩阵发光器件，它作为包括在本发明中公开

的有机发光元件的发光器件的实例。图 12A 是其顶视图而图 12B 是沿图 12A 线 P-P' 的剖面图。

在图 12A 中，1201 在此表示由塑料材料形成的衬底。可以使用的塑料材料为聚酰亚胺，聚酰胺，丙烯酸树脂，环氧树脂，PES（聚醚砜 polyethylene sulfide），PC（聚碳酸酯），PET（聚乙烯对苯二甲酸酯），或 PEN（聚萘二甲酸乙二醇酯 polyethylene naphthalate）的板或膜。

1202 表示由导电氧化物膜形成的扫描线（阳极）。在本实施例中，通过在氧化锌中掺杂氧化镓得到导电氧化物膜。在本实施例中 1203 表示由金属膜，铟膜形成的数据线（阴极）。1204 表示由丙烯酸树脂形成的触排。触排用作将数据线 1203 相互分开的隔墙。多条扫描线 1202 和多条数据线 1203 分别形成条形图案并且图案相互成直角交叉。虽然在图 12A 中未示出，有机化合物层被夹在扫描线 1202 和数据线 1203 之间而交点部分 1205 用作像素。

扫描线 1202 和数据线 1203 经 TAB 带 1207 与外部驱动电路连接。1208 表示包括大量扫描线 1202 的一组布线线条。1209 表示包括大量与数据线 1203 连接的连接布线线条 1206 的一组布线线条。虽然未示出，TAB 带 1207 可由通过给 TAB 带配置 IC（集成电路）得到的 TCP 取代。

图 12B 中，1210 表示密封件，而 1211 表示借助密封件 1210 与塑料件 1201 结合的覆盖件。可固化（photo-curable）的树脂可用于密封件 1210。密封件优选材料为允许少量气体渗漏并吸收少量湿气的材料。覆盖件优选由与衬底 1201 相同的材料制成，并可使用玻璃（包括石英玻璃）或塑料。在此，塑料材料用于覆盖件。

图 12C 为像素区域结构的放大视图。1213 表示有机化合物层。触排 1204 的下层比上层窄，并且触排可将数据线 1203 物理上相互分开。被密封件 1210 包围的像素部分 1214 通过由树脂形成的焊封件 1215 与外部空气脱离以防止有机化合物层退化。由此防止有机化合物膜的降级。

在如根据本发明上面所述构造的发光器件中，像素部分 1214 由扫描线 1202，数据线 1203，触排 1204，和有机化合物膜 1213 组成。因此发光器件可通过非常简单的工艺制造。

一极化板可被提供在本实施例所示发光器件的显示面上（观众观看其上显示图像的面）。极化板的作用在于减少外部入射光的反射以由此防止显示面示出观众的反射。通常，采用一圆形极化板。但是，极化板优选具有通过调整折射率有较小内部反射的结构，以防止从有机化合物层发射的光在极化板处被反射并反向运动。

按照本发明的任何有机发光元件可被用作包括在本实施例发光器件中的有机发光元件。

### [实施例 9]

本实施例示出将印刷线路板安装在实施例 8 中所示发光器件上以将器件制成组件的实例。

在图 13A 所示组件中，TAB 带 1304 被安装在衬底 1301（在此包括像素部分 1302 和布线线条 1303a 和 1303b）上，而印刷线路板 1305 经 TAB 带 1304 安装在衬底上。

图 13B 中示出印刷线路板 1305 的功能方框图。在印刷线路板 1305 内提供有用作至少 I/O 接口（输入或输出部分）1306 和 1309 的 IC，数据信号侧驱动电路 1307，和门信号侧驱动电路 1308。

在本说明书中，如上所述通过将 TAB 带安装在具有形成在其表面上的像素部分的衬底上，以及通过将用作驱动电路的印刷线路板经 TAB 带安装在衬底上构造的组件被特别命名为具有外部驱动电路的组件。

任何在本发明中公开的有机发光元件可用作本实施例发光器件中包括的有机发光元件。

### [实施例 10]

本实施例示出将印刷线路板安装在实施例 6，7，或 8 中所示发光器件上以将器件制成组件的实例。

在图 14A 所示组件中，TAB 带 1405 被安装在衬底 1401（在此包括像素部分 1402，数据信号侧驱动电路 1403，门信号侧驱动电路 1404，和布线线条 1403a 和 1404a）上，并且印刷电路板 1406 经 TAB 带 1405 安装在衬底上。图 14B 中示出印刷电路板 1406 的功能方框图。

如图 14B 所示，在印刷电路板 1406 内提供有用作至少 I/O 接口

1407 和 1410 的 IC, 和控制单元 1408。在此提供存储单元 1409, 但它不总是需要的。控制单元 1408 是具有控制驱动电路和修正图像数据功能的部分。

在本说明书中, 如上所述通过将具有作为控制器功能的印刷电路板安装在在其上形成有机发光元件的衬底上构造的组件被特别命名为具有外部控制器的组件。

任何在本发明中公开的有机发光元件可用作本实施例发光器件中包括的有机发光元件。

### 10 [实施例 11]

本实施例示出一发光器件的实例, 其中本发明中所示的有机发光元件按数字时间灰度级显示以恒定电压驱动。

图 17A 示出使用有机发光元件的像素的电路结构。Tr 代表晶体管而 Cs 代表存储电容器。在本电路中, 当栅极线被选择时, 电流从源极线流入 Tr1 同时对应于信号的电压在 Cs 中积累。然后由 Tr2 的栅-源电压 ( $V_{gs}$ ) 控制的电流流入 Tr2 和有机发光元件。

在当 Tr1 被选择后, Tr1 被断开以保持 Cs 的电压 ( $V_{gs}$ )。因此, 电流以一个与  $V_{gs}$  有关的量继续流动。

图 17B 示出根据数字时间灰度级显示驱动本电路的略图。在数字时间灰度级显示中, 一个帧被分为多于一个的子帧。图 17B 示出其中一个帧被分为六个子帧的六位灰度级。在这种情况下, 子帧的光发射周期比为 32: 16: 8: 4: 2: 1。

图 17C 示意性示出本实施例中 TFT 衬底的驱动电路。栅驱动器和源驱动器被提供在同一衬底上。在本实施例中, 像素电路和驱动器被设计为是数字驱动的。因此, TFT 性能的波动不会影响器件并且器件可显示均匀图像。

### [实施例 12]

实施例的下列描述说明通过向其提供恒定电流驱动本发明的有机发光元件的有源矩阵类型的恒定驱动电路的实例。电路结构在图 18 中示出。

图 18 中所示的像素 1810 具有信号线 Si, 第一扫描线 Gj, 第二扫

描线 Pj 和电源线 Vi。此外，像素 1810 具有晶体管 Tr1, Tr2, Tr3, Tr4, 混合接合类型的有机发光器件 1811 和保持电容器 (retention capacitor) 1812。

晶体管 Tr3 和 Tr4 的两个栅极均与第一扫描线 Gj 连接。晶体管 Tr3 的源极和漏极之一与信号线 Si 连接，而另一个与晶体管 Tr2 的源极连接。晶体管 Tr4 的源极和漏极之一与晶体管 Tr2 的源极连接而另一个与晶体管 Tr1 的栅极连接。即晶体管 Tr3 源极和漏极之一与晶体管 Tr4 的源极和漏极之一连接。

Tr1 的源极与电源线 Vi 连接并且 Tr1 的漏极与 Tr2 的源极连接。Tr2 的栅极与第二扫描线 Pj 连接。并且，Tr2 的漏极与有机发光元件 1811 中的像素电极连接。有机发光元件 1811 具有像素电极，反向电极和提供在像素电极和反向电极间的有机发光层。有机发光元件 1811 的反向电极由提供在光发射板外部的电源施加恒定电压。

Tr3 和 Tr4 既可采纳 n 沟道型 TFT 也可采纳 p 沟道型 TFT。但是，Tr3 和 Tr4 的极性是相同的。另外，Tr1 既可采纳 n 沟道型 TFT 也可采纳 p 沟道型 TFT。Tr2 既可采纳 n 沟道型 TFT 也可采纳 p 沟道型 TFT。至于极性，在有机发光元件中有像素电极和反向电极的情况下，一个是阳极而另一个是阴极。在 Tr2 是 p 沟道型 TFT 的情况下，优选阳极作为像素电极，而阴极作为反向电极。相反，在 Tr2 是 n 沟道型 TFT 的情况下，优选阴极作为像素电极，而阳极作为反向电极。

保持电容器 1812 形成在 Tr1 的栅极和源极之间。提供保持电容器 1812 用于更为一定地保持 Tr1 栅极和源极之间的电压 ( $V_{GS}$ )。但是，它不需要总是提供。

在图 37 所示像素中，供给信号线 Si 的电流在信号线驱动电路中的电流源处控制。

通过应用上述电路结构，可以实现恒定电流驱动，藉此在有机发光元件中流动的恒定电流可保持的亮度。具有本发明混合区域的有机发光元件具有比现有有机发光元件更长的使用寿命。因为通过实施上述的恒定电流驱动可以实现非常长的使用寿命，有机发光元件是有效的。

本发明的实践能够提供一种功率消耗小并且寿命极好的发光器



件。另外，通过将这种发光器件用于光源或显示部分可以得到，亮且功率消耗小且长时间耐用的电气装置。

### [实施例 13]

5 已在上面实施例中描述过的本发明发光器件，具有低功率消耗和长使用寿命的优点。因此，包括那些发光器件作为其显示单元的电气装置可比常规装置功率消耗低运行并且耐用。特别对于使用电池作为电源的电气装置，例如便携式装置，该优点非常有用，因为低功率消耗直接带来方便（电池持续时间长）。

10 发光器件是自发光的以消除如液晶显示器中对背景光的需要，并具有其厚度为小于  $1\mu\text{m}$  的有机化合物层。因此发光器件可被制成薄且重量轻的。包括发光器件作为其显示单元的电气装置因此比常规的设备薄且轻。这也直接带来方便（到处携带时轻便且小型化）并且特别对于便携设备和其它电气装置非常有用。此外，就运输（大量的设备可被运输）和安装（节省室内空间）而言，毫无疑问，薄（非体积大的）（unvoluminous）对于所有电气装置都是有用的。

因为自发光，发光器件以在光亮处具有比液晶显示器件更好的清晰度和具有宽的视界角为特征。因此包括发光器件作为其显示单元的电气装置，同样就易于观看显示而言，是非常有利的。

20 总之，使用本发明发光器件的电气装置，除具有常规有机发光元件的优点，即薄/轻和高清晰度外，还具有低功率消耗和长使用寿命的新特点，并因此非常有用。

本实施例示出包括作为显示单元的本发明发光器件的电气装置的实例。其特定的实例在图 15 和 16 中示出。在本发明中公开的任何金属络合物可用于包括在本发明电气装置中的有机发光元件。包括在  
25 本发明电气装置中的发光器件可具有图 8 和 14 所示任一构造形式。

图 15A 示出使用一有机发光元件的显示装置。该显示器件由壳体 1501a，支撑基座 1502a，和显示单元 1503a 组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1703a，显示器件可以是薄，重量轻，且耐用的。  
30 因此，简化了运输，安装是节省了空间，并且使用寿命长。

图 15B 示出一摄像机，它由主体 1501b，显示单元 1502b，和音频输入单元 1503b，操作开关 1504b，电池 1505b，和图像接收单元 1506b



组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1502b, 摄像机可重量轻并且功率消耗低。因此, 电池消耗可被降低并且携带摄像机较为方便。

5 图 15C 示出一数字式照相机, 它由主体 1501c, 显示单元 1502c, 目镜单元 1503c, 操作开关 1504c 组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1502c, 数字式照相机可重量轻并且功率消耗低。因此, 电池消耗可被降低并且携带数字式照相机较为方便。

10 图 15D 示出配有记录媒体的图像再现装置。该装置由主体 1501d, 记录媒体 (例如, CD, LD, 或 DVD) 1502d, 操作开关 1503d, 显示单元 (A) 1504d, 和显示单元 (B) 1505d 组成。显示单元 (A) 1504d 主要显示图像信息而显示单元 (B) 1505d 主要显示文本信息。通过将本发明的发光器件用作显示单元 (A) 1504d 和显示单元 (B) 1505d, 图像再现装置可功率消耗低并可重量轻且耐用。配有记录媒体的图像再现装置同样包括 CD 唱机和游戏机。

15 图 15E 示出一 (便携的) 移动式计算机, 它由主体 1501e, 显示单元 1502e, 图像接收单元 1503e, 操作开关 1504e, 存储器槽 1505e 组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1502e, 便携式计算机可为薄且重量轻的, 并且功率消耗低。因此, 电池消耗降低并且携带计算机较为方便。便携式计算机可将信息存入快闪存储器或通过积分非易失存储器得到的记录媒体中, 并可再现存储的信息。

20 图 15F 示出一个人计算机, 它由主体 1501f, 壳体 1502f, 显示单元 1503f, 和键盘 1504f 组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1503f, 个人计算机可为薄且重量轻的, 并功率消耗低。就电池消耗和轻而言, 特别对于到处携带的笔记本型个人计算机, 发光器件是很大的长处。

25 现在这些电气装置显示经例如国际互联网的电子通信线路和经例如无线电波的无线电通信发送的增加频率的信息, 特别是动画信息 (animation information)。由于有机发光元件具有非常快的响应速率, 发光器件适用于动画显示。

30 图 16A 示出一蜂窝电话, 它由主体 1601a, 声频输出单元 1602a, 声频输入单元 1603a, 显示单元 1604a, 操作开关 1605a, 和天线 1606a 组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1604a, 蜂窝电话可为

薄且重量轻的，并功率消耗低。因此，电池消耗可被降低，携带蜂窝电话容易，并且主体可以小型化。

5 图 16B 示出一音响设备(特别是车载音响设备)，它由主体 1601b，显示单元 1602b，以及操作开关 1603b 和 1604b 组成。通过将本发明的发光器件用作显示单元 1602b，音响设备可为重量轻的并功率消耗低。虽然将车载音响设备作为本实施例中的实例，但音响设备可为家用音响设备。

10 给图 15A 至 15F 和 16A 至 16B 中所示的电气装置提供这一功能是有有效的，即通过给电气装置提供光敏器件作为检测周围环境亮度的手段，根据电气装置使用的周围环境的亮度调节发射光的辉光。如果发射光的辉光与周围亮度的对比度系数为 100-150，用户可没有困难地识别图像或文本信息。借助此功能，当周围环境亮时可升高图像的辉光以更好地观看，而当周围环境暗时可降低图像的辉光以减少功率消耗。

15 采用本发明的发光器件作为光源的各种电气装置同样可为薄且重量轻的并且可以消耗更少功率运行，这使其成为非常有用的装置。液晶显示器件的光源，例如背景光或前光，或照明夹紧装置的光源被包括在本发明的发光器件中作为光源。因此，发光器件可为薄的，重量轻的，并且功率消耗低。

20 按照本实施例，当液晶显示器被用作图 15A 至 15F 和 17A 至 17B 中所示电气装置的显示单元时，如果那些液晶显示器使用本发明发光器件作为背景光或前光，电气装置可为薄且重量轻的并且功率消耗低。

25 本发明的实践能够提供一种功率消耗小并且寿命极好的发光器件。另外，通过将这种发光器件用于光源或显示部分可以得到，亮且功率消耗小且长时间耐用的电气装置。

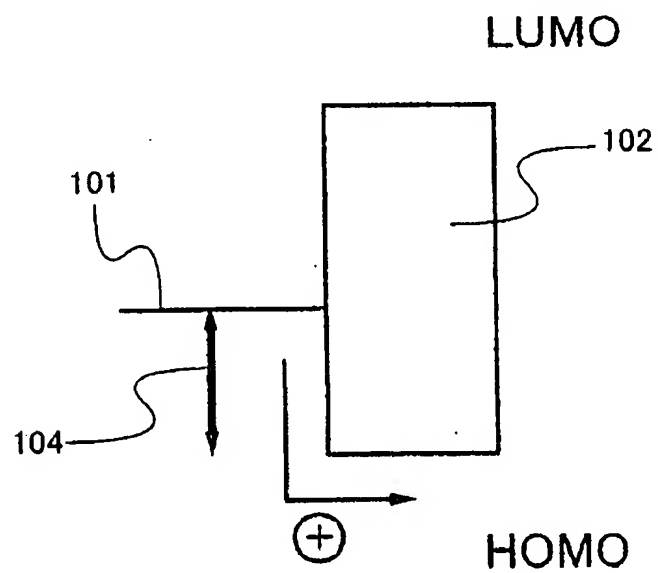


图 1A

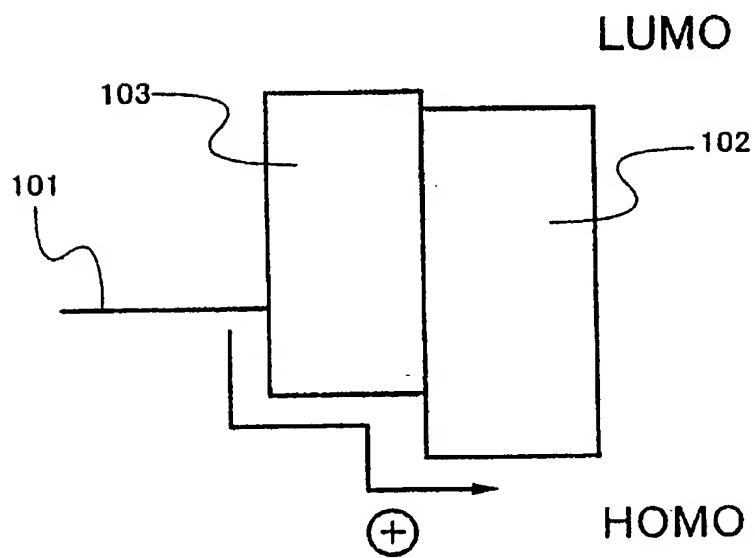


图 1B

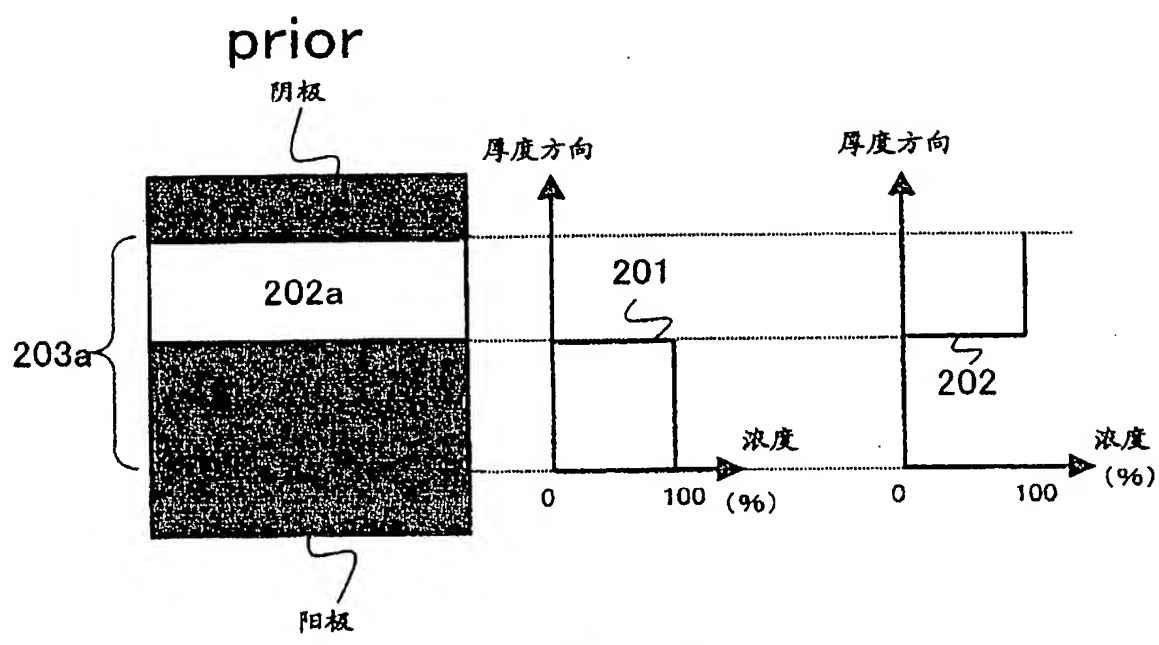


图 2A

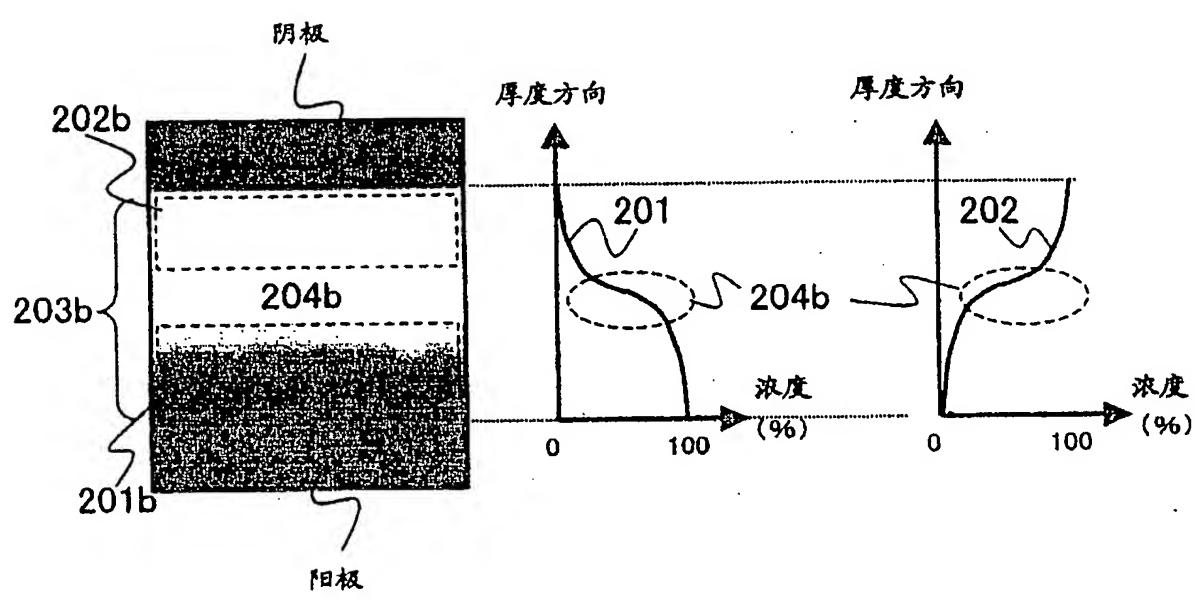


图 2B

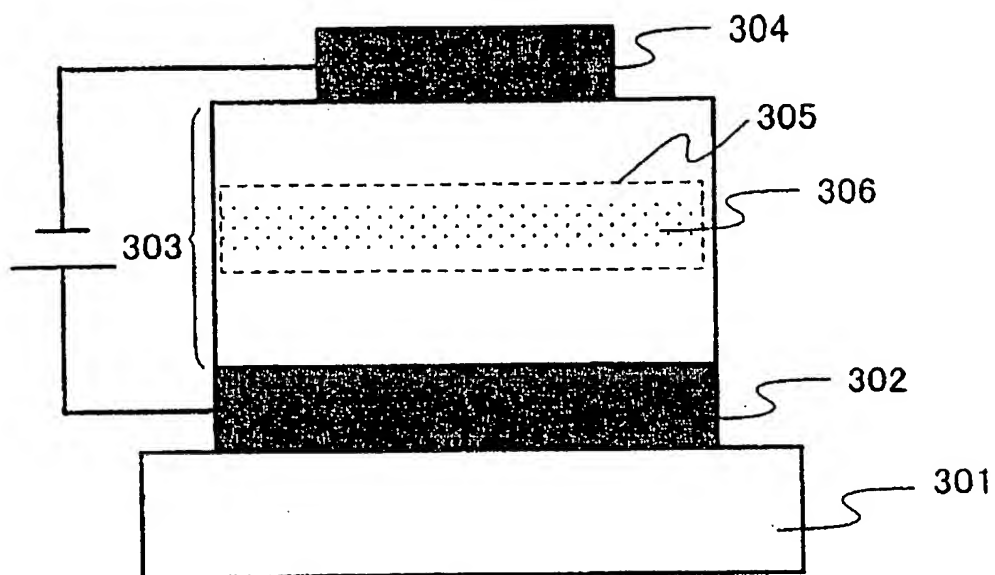


图 3A

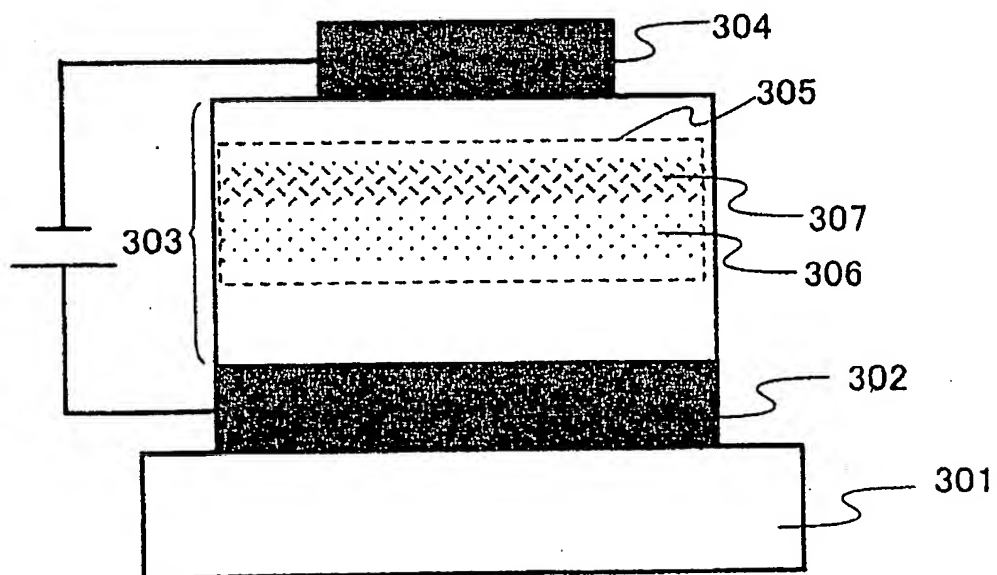


图 3B

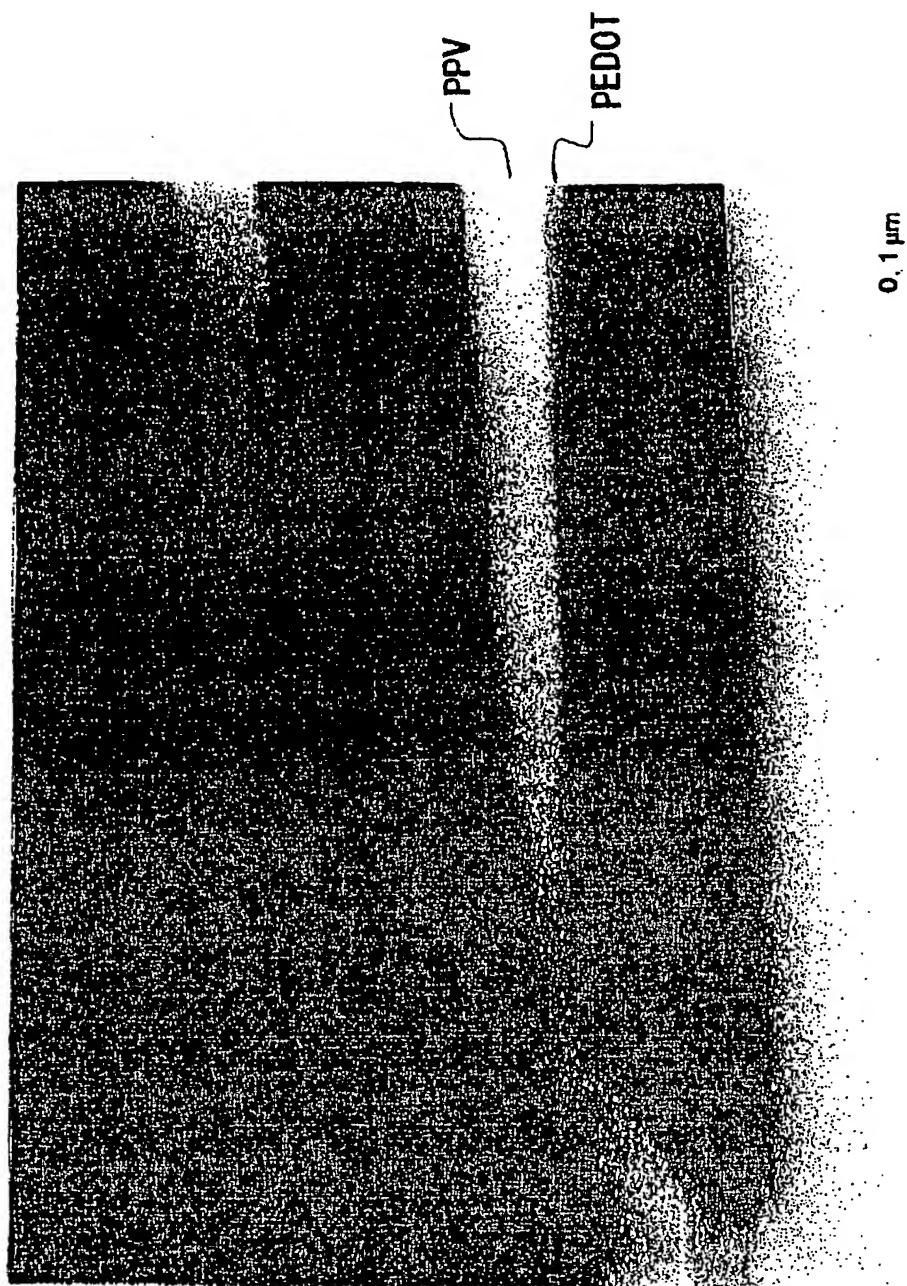
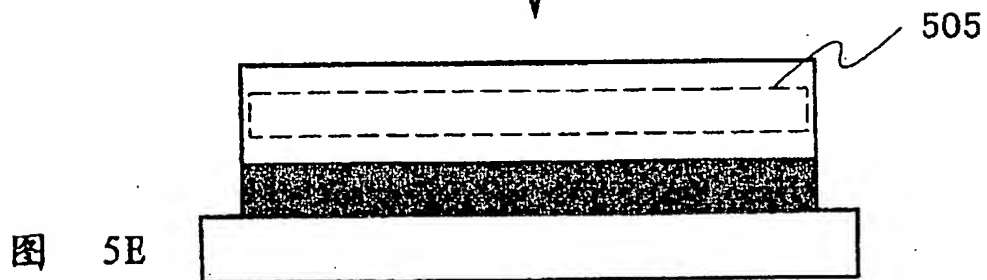
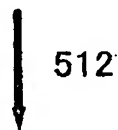
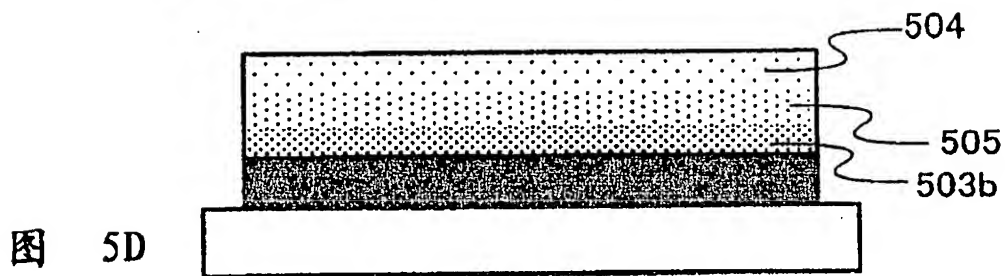
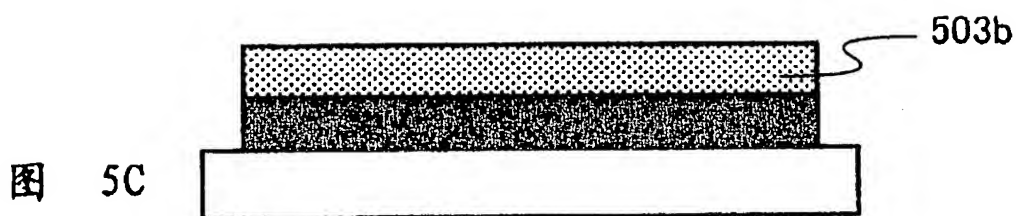
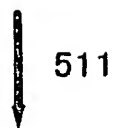
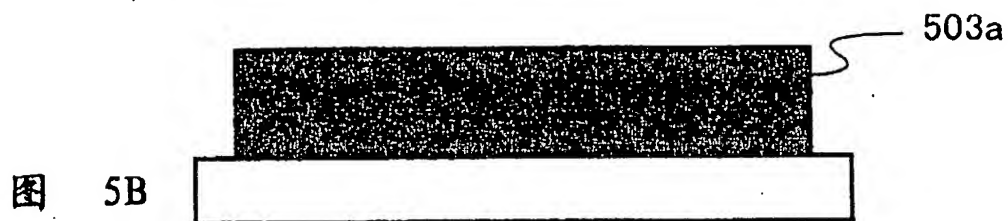


图 4



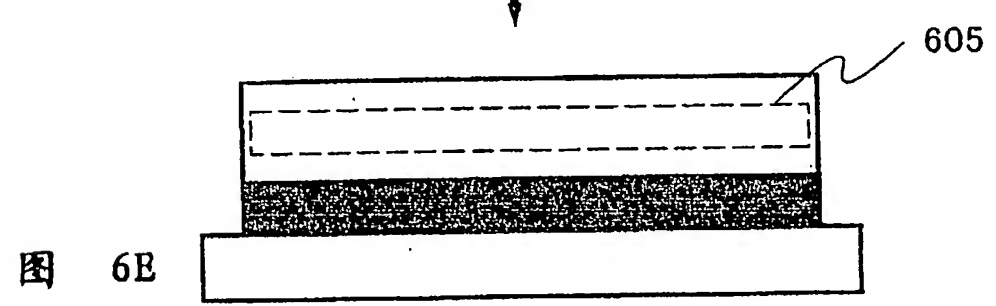
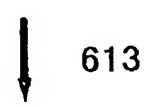
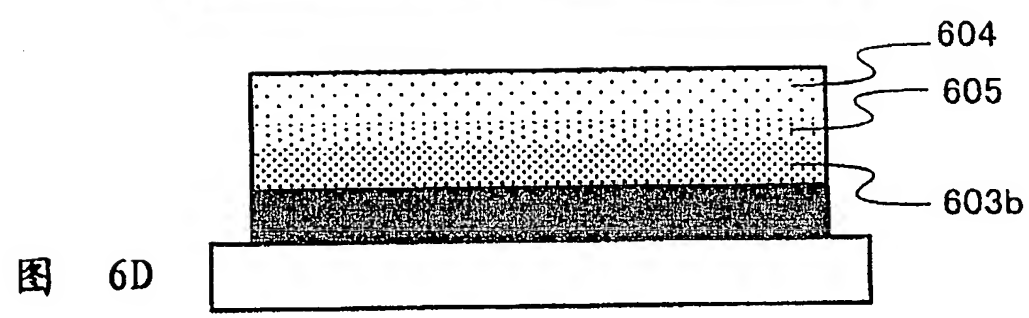
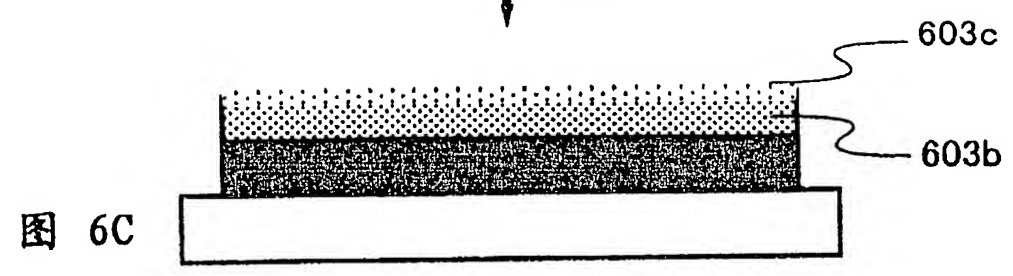
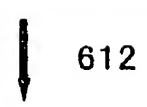
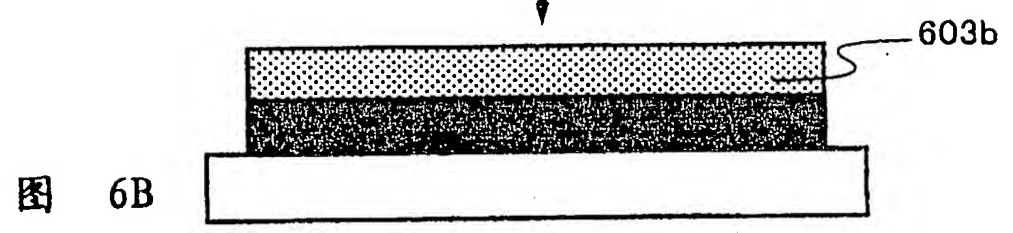
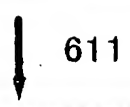
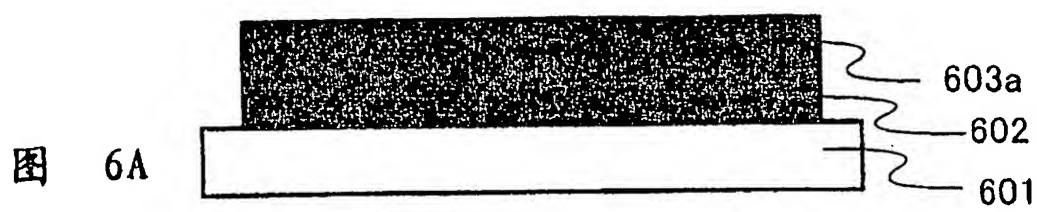




图 7A

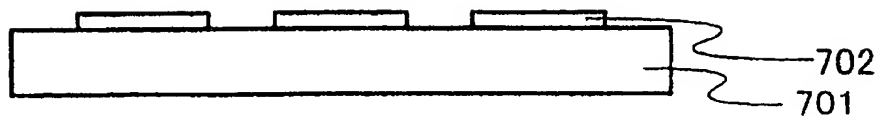


图 7B

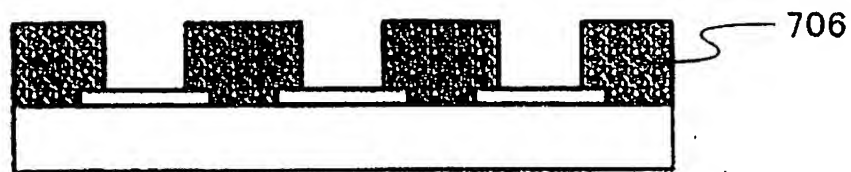


图 7C

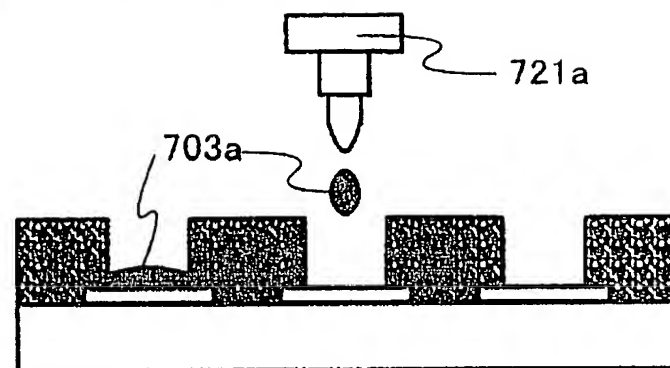


图 7D

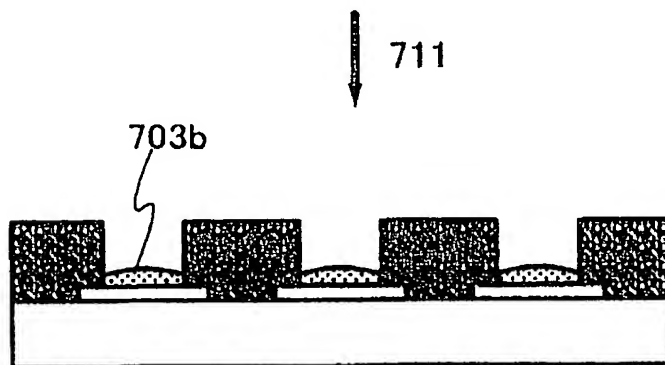
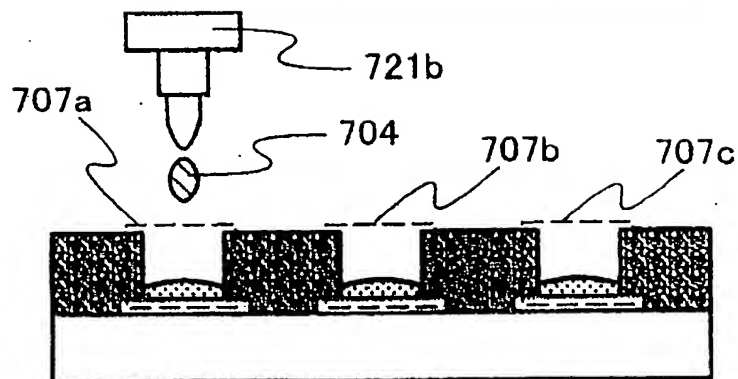


图 7E



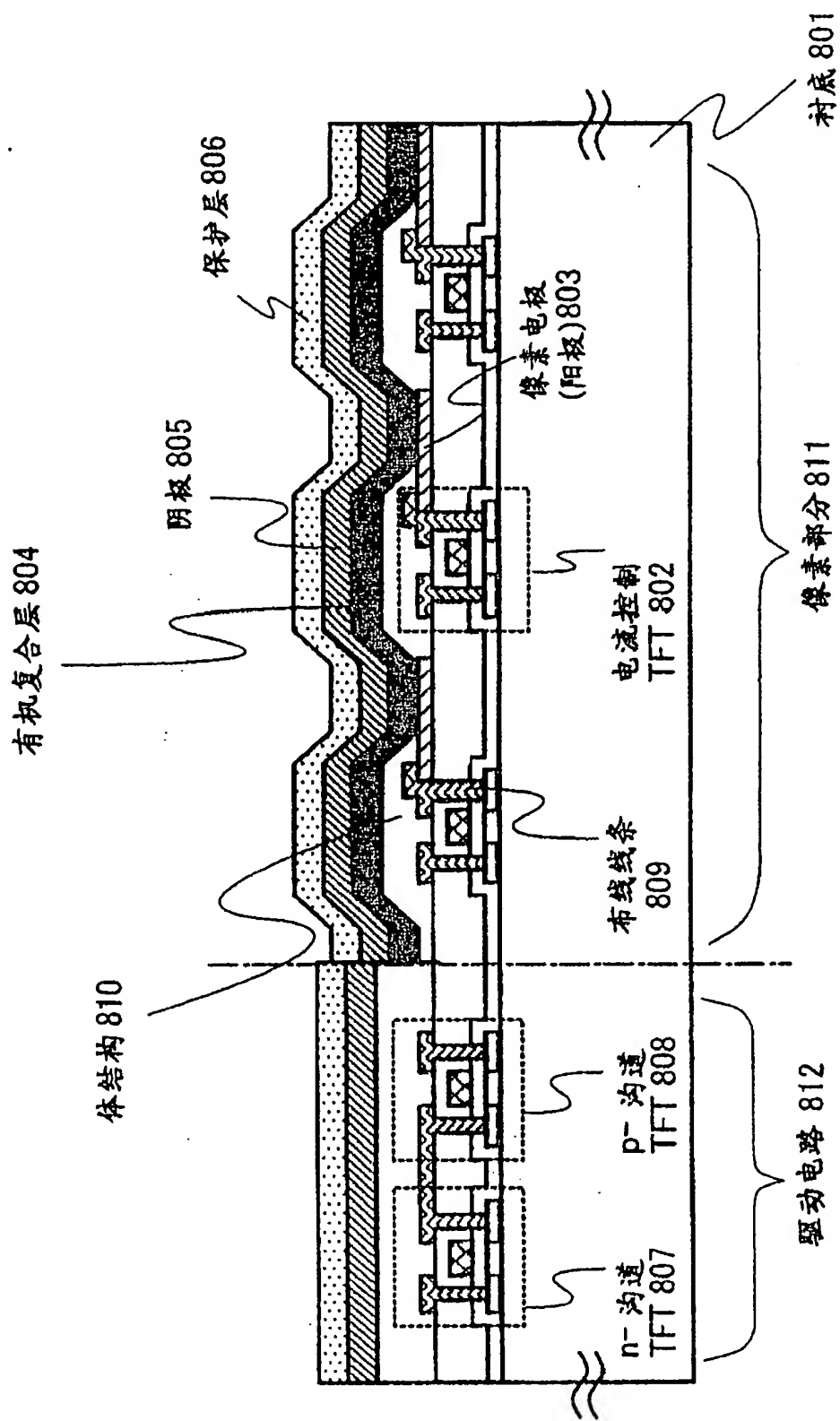


图 8

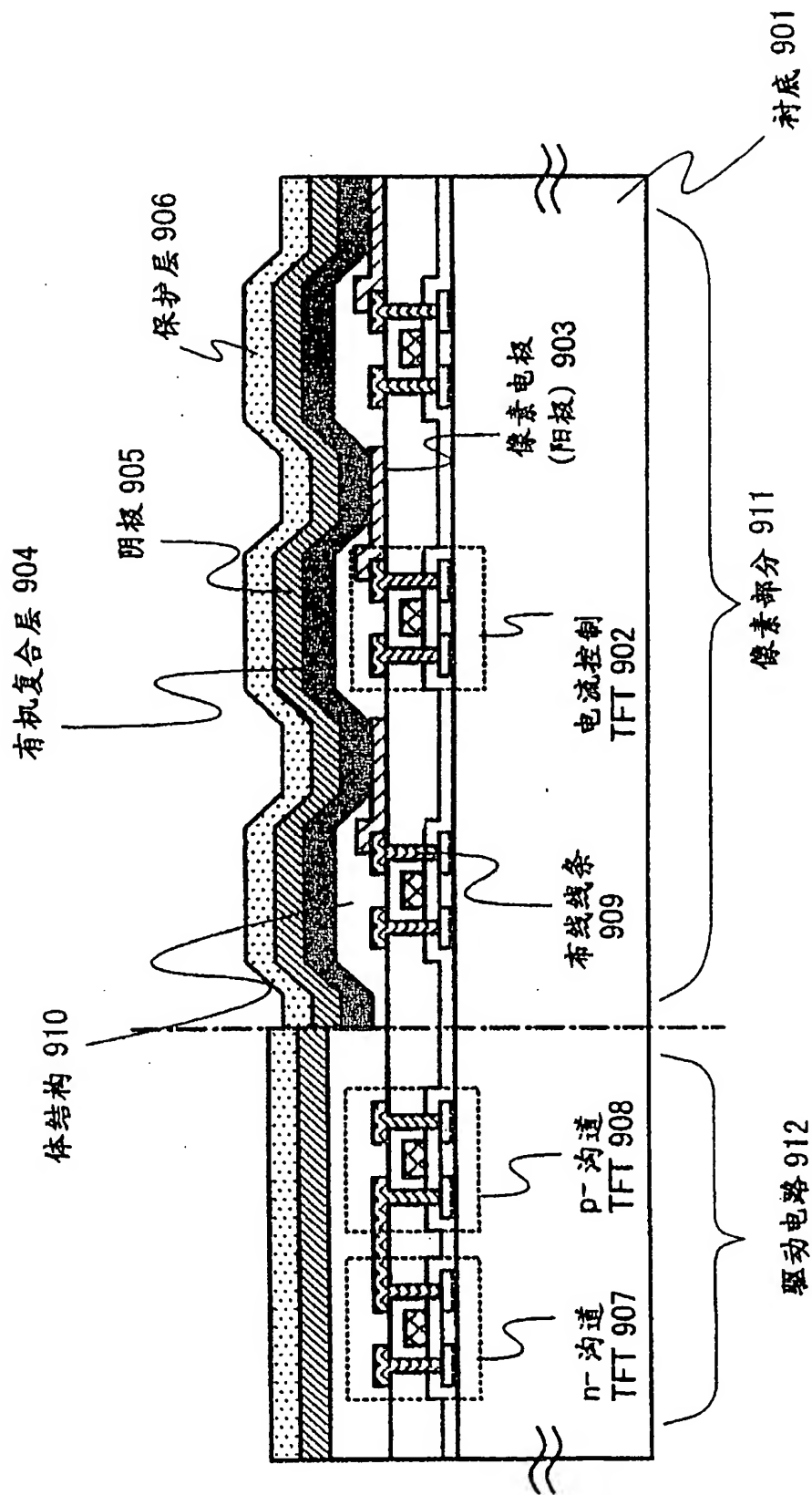


图 9

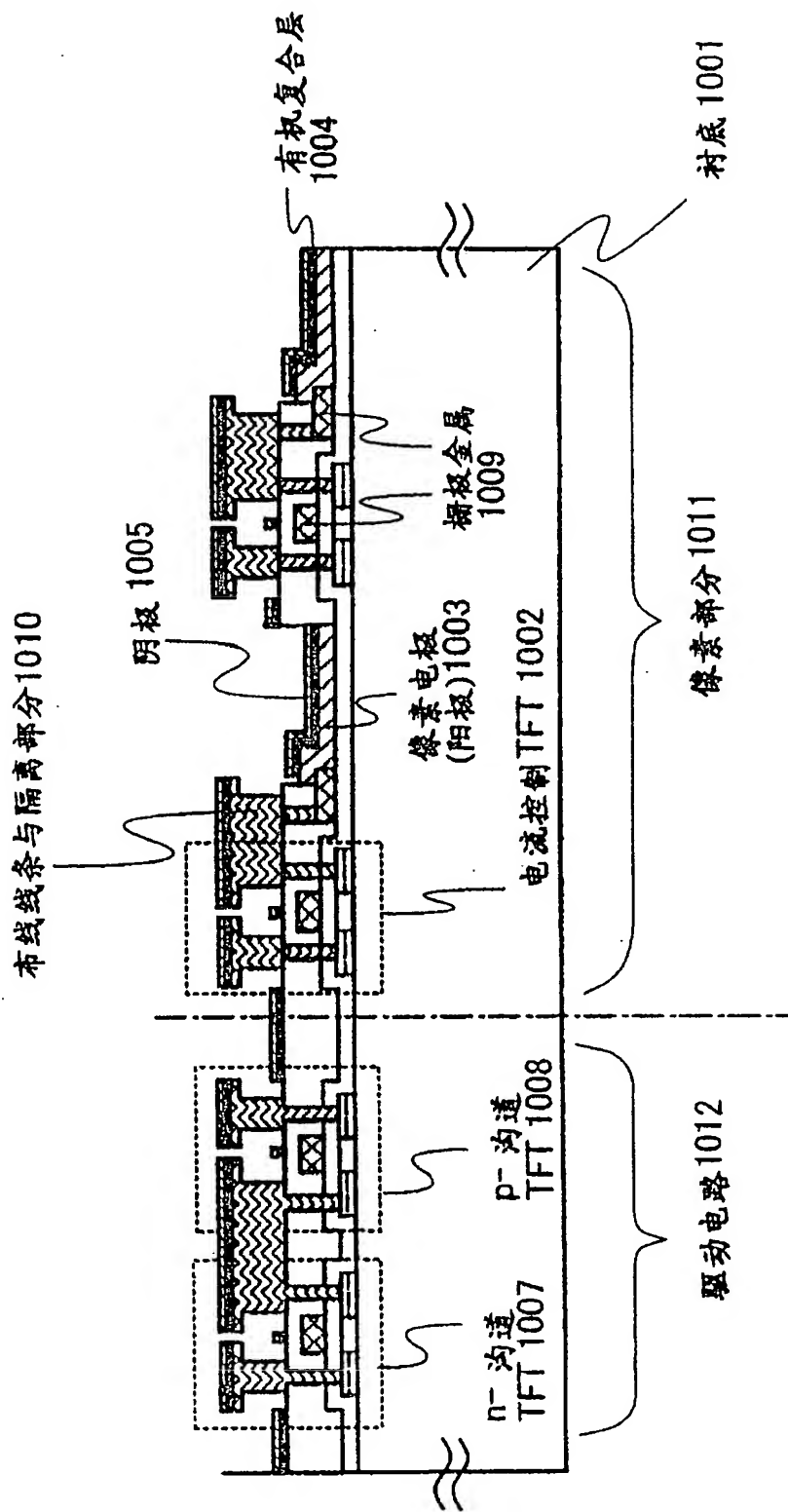


图 10

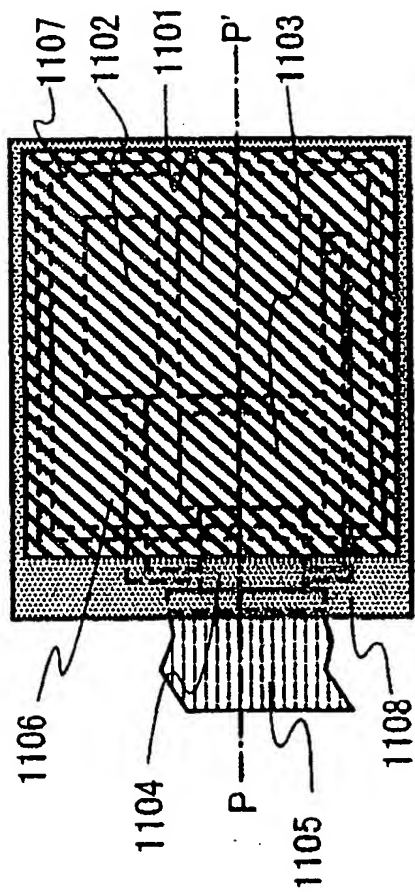


图 11A

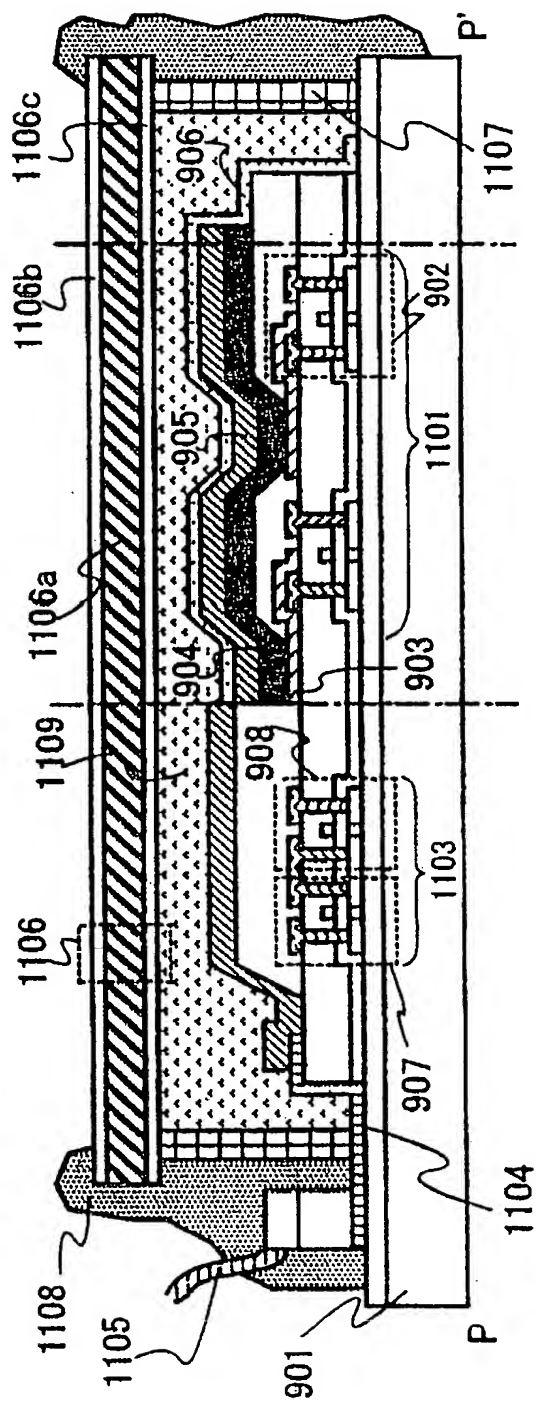


图 11B

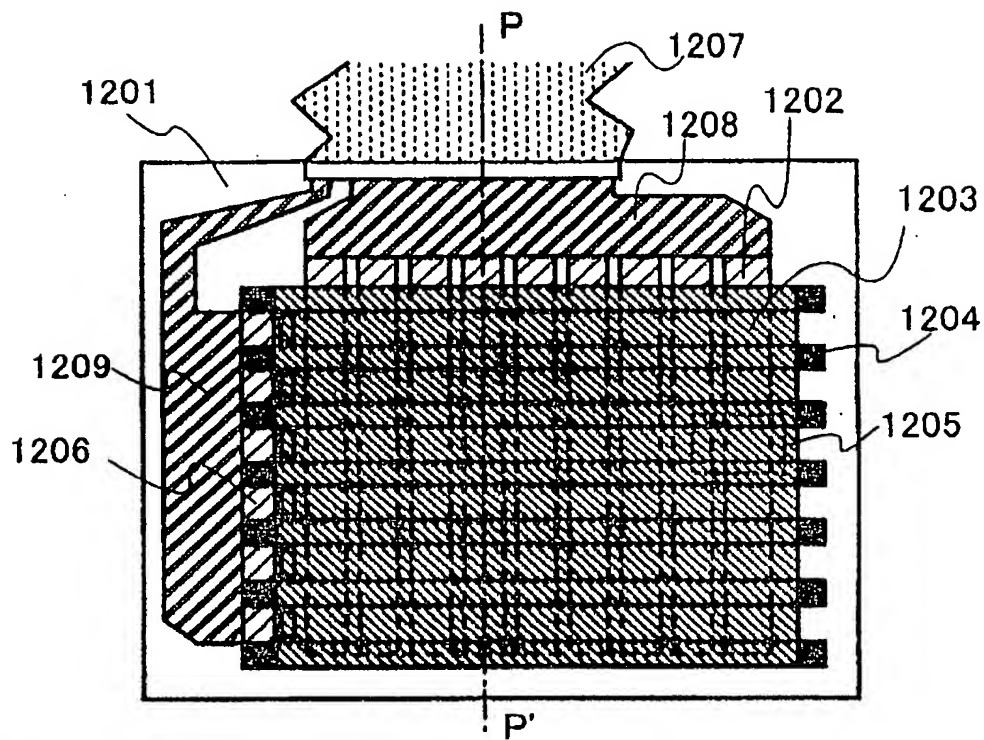


图 12A

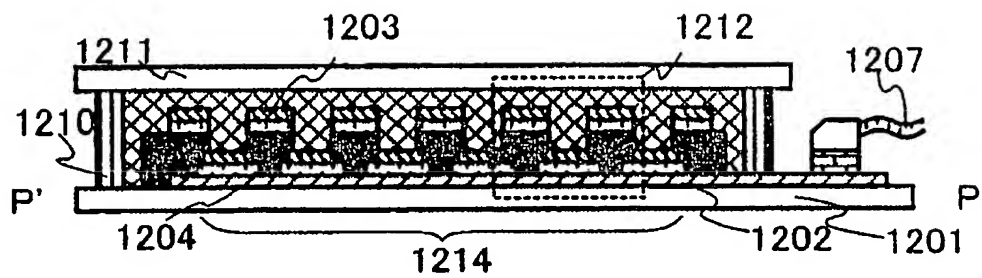


图 12B

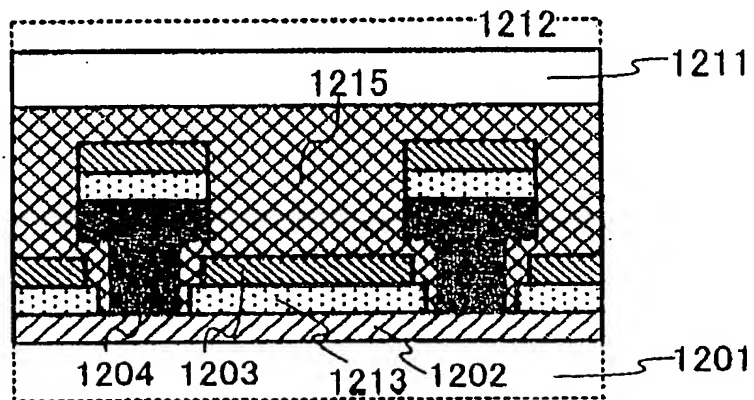


图 12C

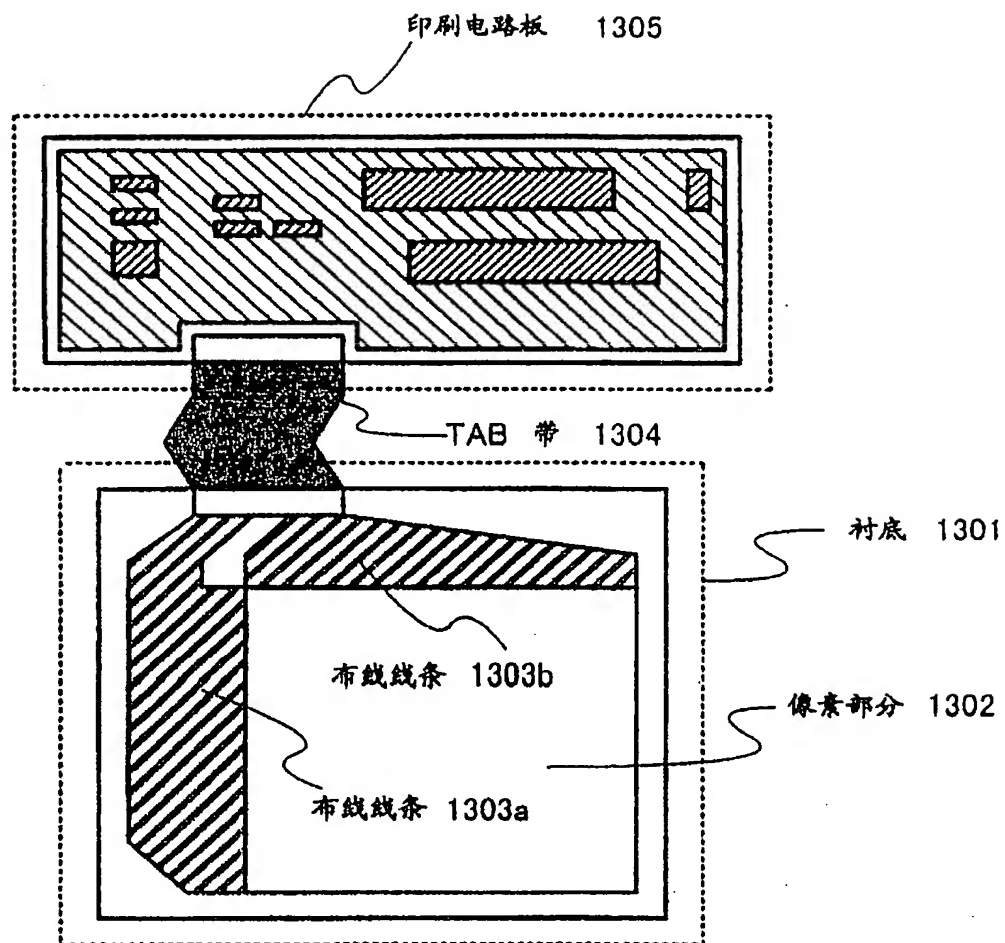


图 13A

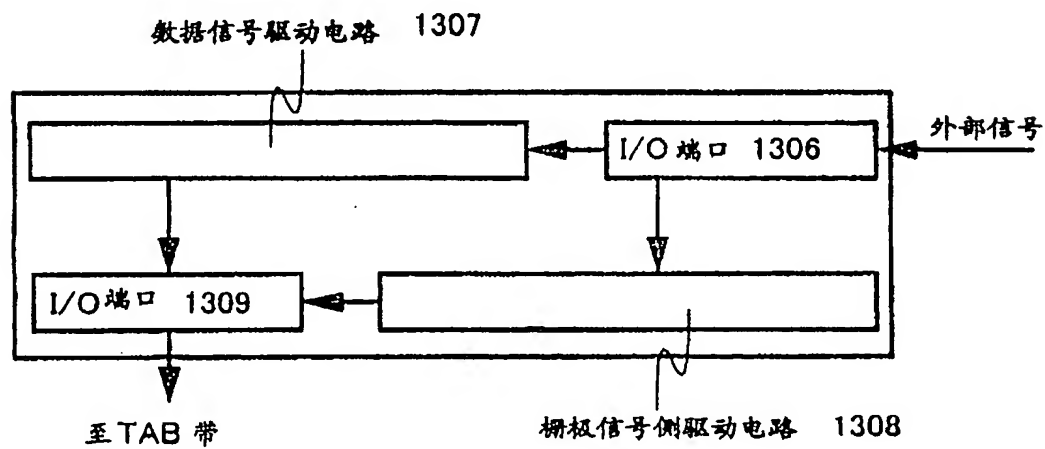


图 13B

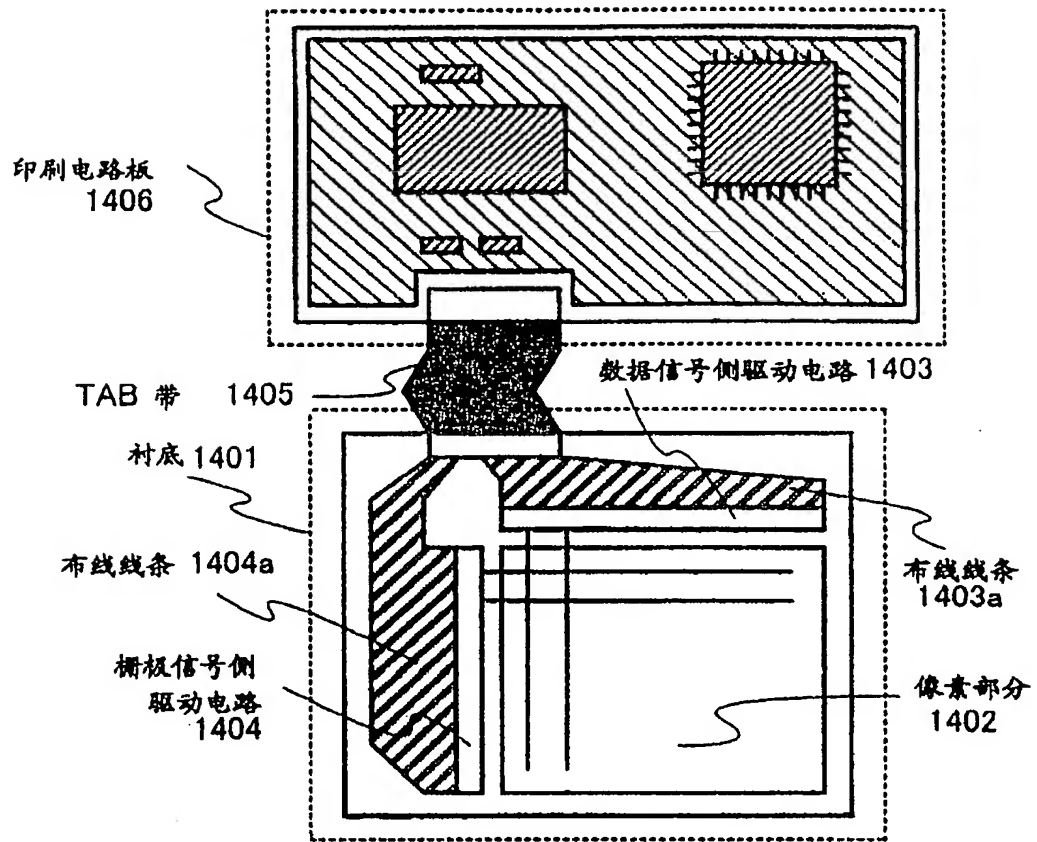


图 14A

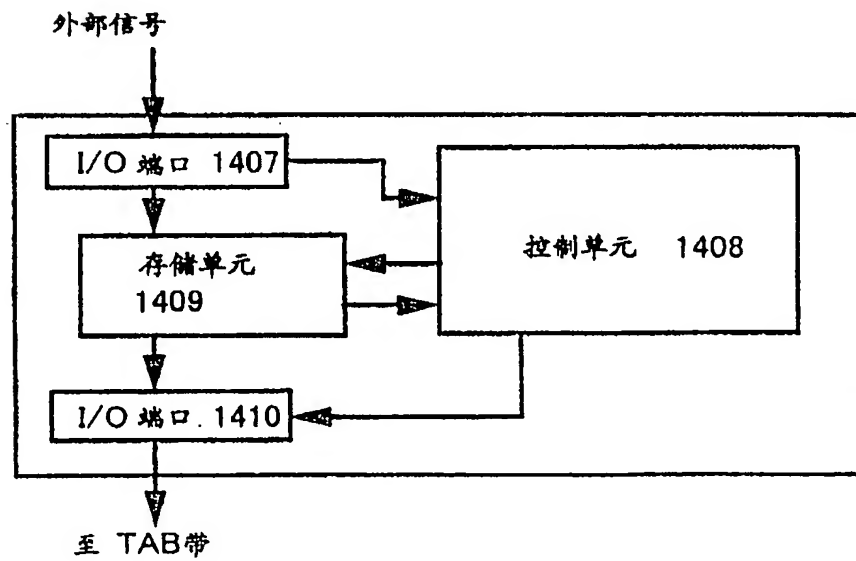


图 14B



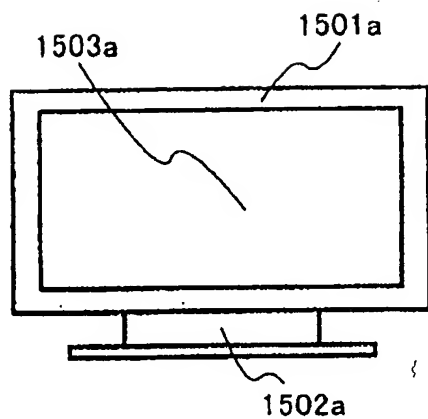


图 15A

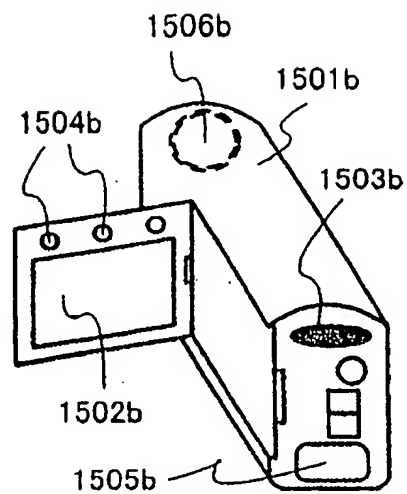


图 15B

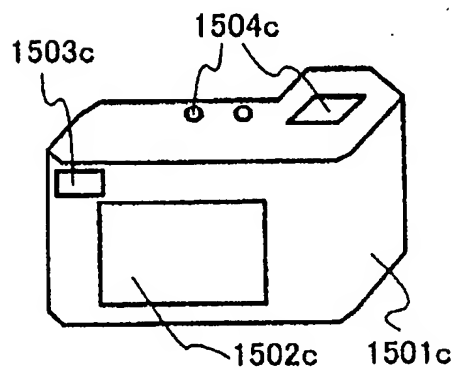


图 15C

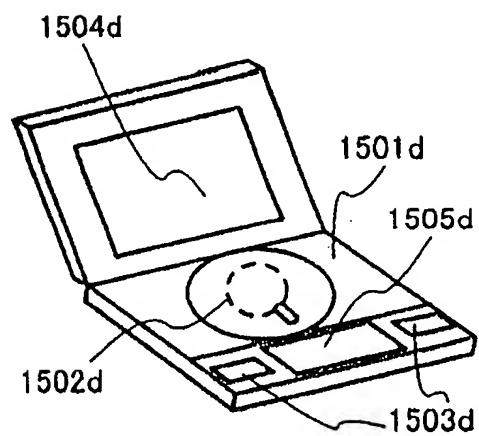


图 15D

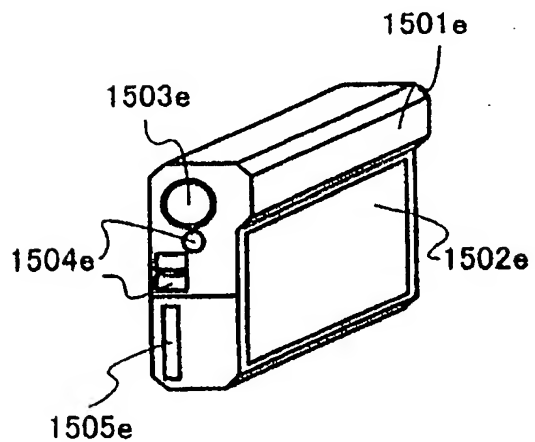


图 15E

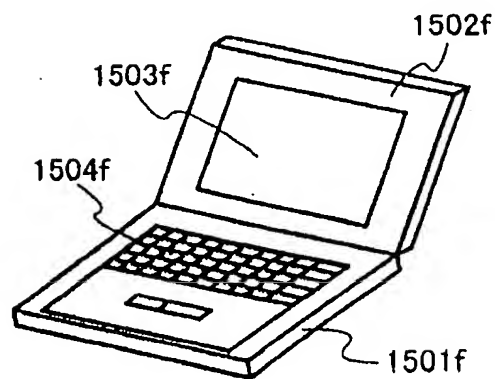


图 15F

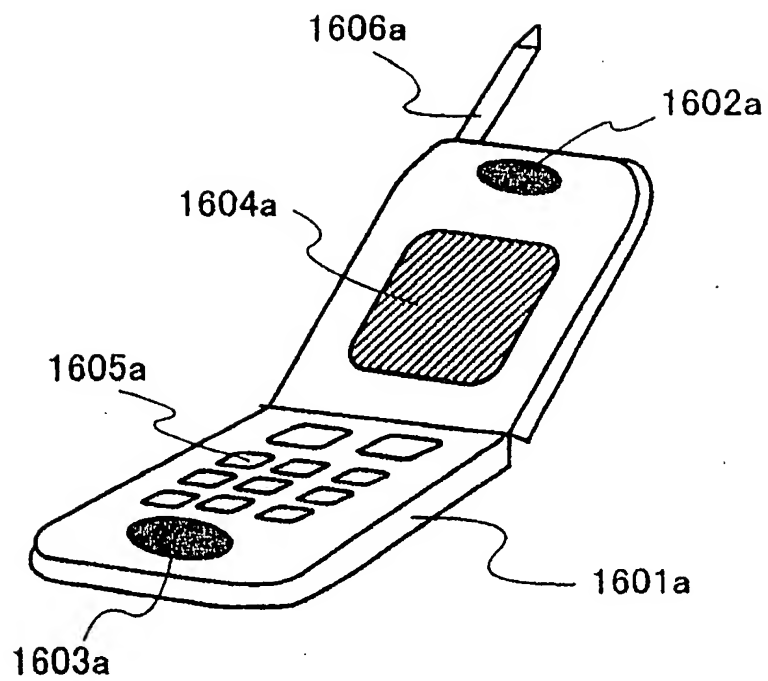


图 16A

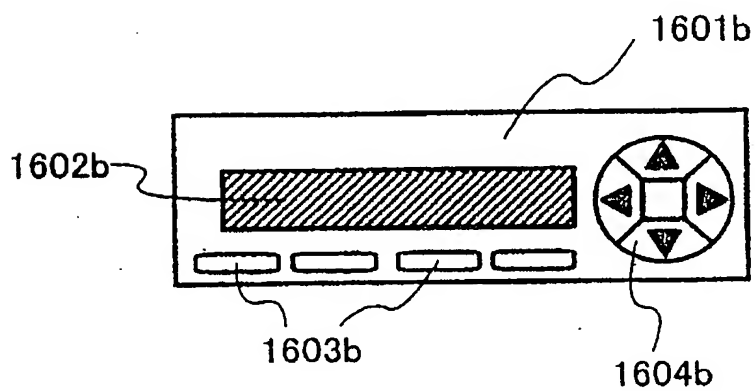


图 16B



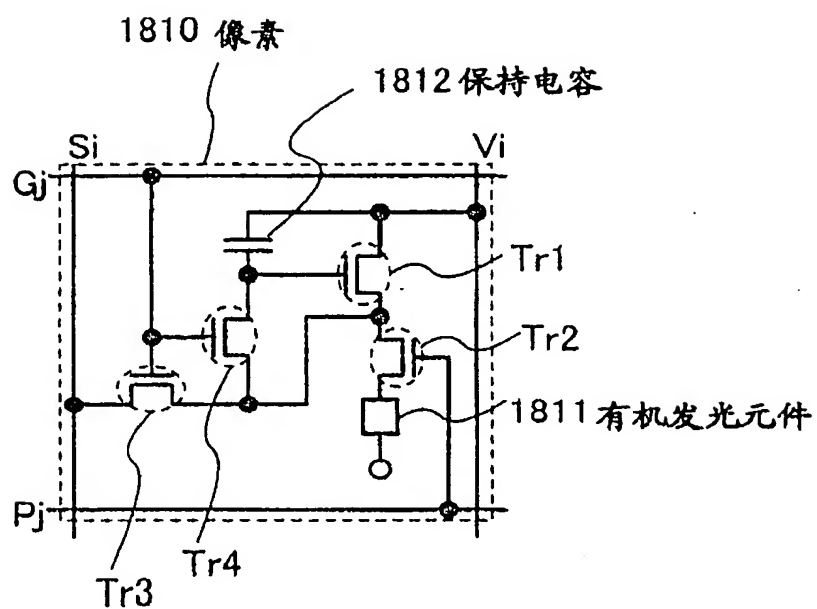


图 18

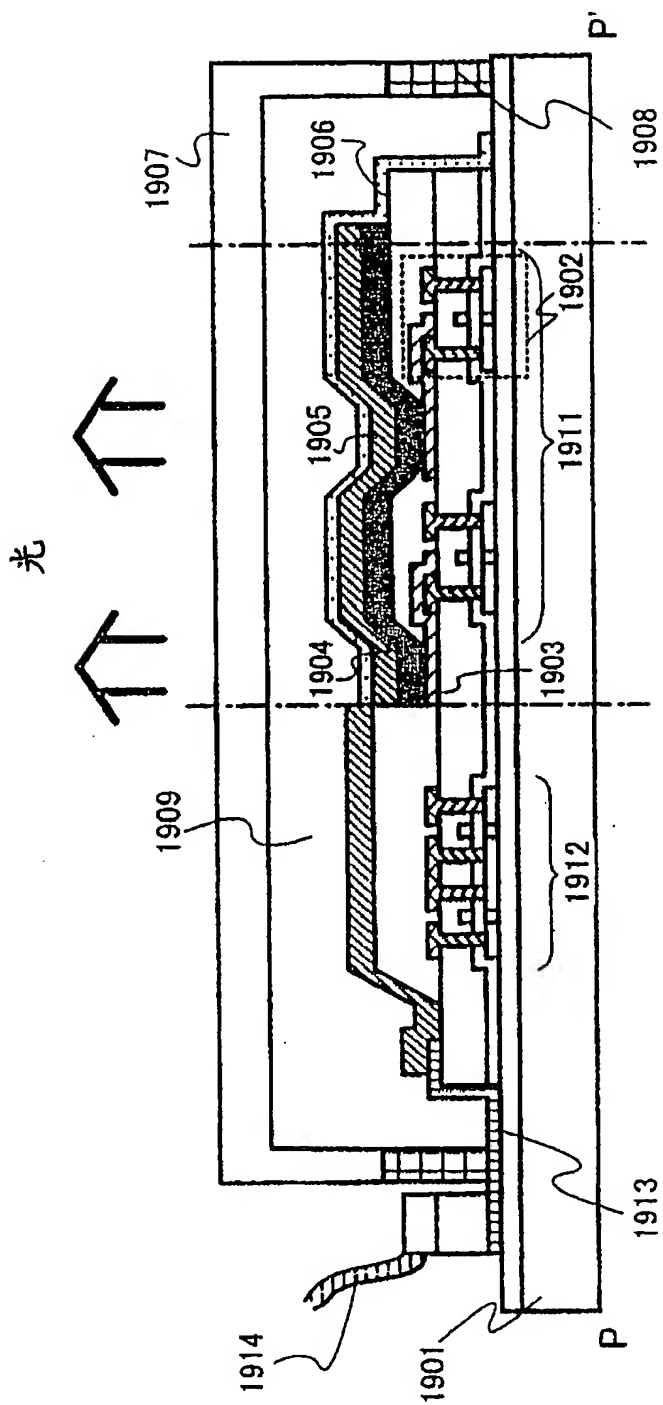


图 19